

CEA-R-4040

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.1

L'ELECTROADSORPTION EN POLAROGRAPHIE
A IMPULSIONS
APPLICATION A L'ETUDE
D'UNE SERIE DE TERRES RARES

par

Yves CHAPRON

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

DIRECTION DE LA PROTECTION
ET DE LA SURETE RADIOLOGIQUES

Rapport CEA-R-4040

1970

Ka*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

16 MARS 1970

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|--|--|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | 8. PHYSIQUE |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 8. 1 Accélérateurs |
| 2. 1 Biologie générale | 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements |
| 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie | 8. 3 Physique des plasmas |
| 2. 3 Médecine du travail | 8. 4 Physique des états condensés de la matière |
| 2. 4 Radiobiologie, radioagronomie | 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie |
| 2. 5 Médecine nucléaire | 8. 6 Physique nucléaire |
| 3. CHIMIE | 8. 7 Optique, électronique quantique |
| 3. 1 Chimie générale et organique, Chimie physique | 8. 8 Physique atomique et moléculaire |
| 3. 2 Chimie analytique | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES |
| 3. 3 Procédés de séparation | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS, TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3. 4 Radiochimie | 10.1 Protection sanitaire |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 10.2 Contrôle des rayonnements |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE | 10.3 Traitement des effluents |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX | 11. SEPARATION DES ISOTOPES |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux | 12. TECHNIQUES |
| 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux | 12.1 Mécanique des fluides, techniques du vide et des hautes pressions |
| 6. 3 Corrosion | 12.2 Transferts thermiques, techniques du froid et de la chaleur |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS | 12.3 Mécanique, outillage |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs | 12.4 Contrôle des matériaux |
| 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE |
| 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 13.1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines |
| | 13.2 Divers (documentation, administration, législation, etc.) |
| | 14. ETUDES ECONOMIQUES ET PROGRAMMES |

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

04159

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves CHAPRON

PREMIÈRE THÈSE

L'ELECTROADSORPTION EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS
APPLICATION A L'ETUDE D'UNE SERIE DE TERRES RARES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THESES SOUTENUES LE 16 MARS 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Melle QUINTIN

Président

MM. TALBOT

Examineurs

TREMILLON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550221_0007

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Direction de la Protection et de la Sécurité Radiologiques
Service Technique d'Etudes de Protection

L'ELECTROADSORPTION EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS
APPLICATION A L'ETUDE D'UNE SERIE DE TERRES RARES

par

Yves CHAPRON

- Novembre 1970 -

Les effets des variations de la température sur la conductivité des électrolytes
dans les cellules à électrolyte solide.

APPLICATION A L'ETUDE D'UNE SERIE DE THERMES A RESEAU
ELECTROSTATIQUE EN POLYMERISME A IMPULSIONS



100-117100

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	5
THEORIE	
LES REACTIONS D'ELECTRODES	7
I - Aspect statistique et quantique	7
II - Aspect macroscopique	10
III - Expression du courant sur goutte de mercure tombante (polarographie)	15
L'ADSORPTION SUR L'ELECTRODE	17
I - L'interface électrode solution	17
II - L'adsorption	18
III - Théorie des isothermes d'adsorption	18
L'ELECTRO-ADSORPTION	20
I - Effet du potentiel de l'électrode	20
ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION	21
- Expression des conditions limites dans un cas simple	22
- Expression des conditions limites dans le cas général	23
- Expression du recouvrement à partir d'une électrode partiellement recouverte	26
METHODOLOGIE	
I - LA POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS	29
II - CALCUL DE L'EXPRESSION DU COURANT FARADAIQUE TRANSITOIRE EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS INTEGRALE	31
A - Polarographie à impulsions et corrections	31
B - Systèmes réversibles et courant en polarographie à impulsions intégrale (polarogrammes normaux)	32
C - Systèmes irréversibles	33

	Pages
D - Importance des diverses corrections sur le courant de diffusion	34
E - Pour une électrode sphérique en expansion et en déplacement avec effet de protection du capillaire	38
III - CALCUL DU COURANT FARADAIQUE TRANSITOIRE EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS DERIVEE	40
I - Systèmes réversibles	40
II - Systèmes irréversibles	41
IV - EXPRESSION DU COURANT EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS DERIVEE AVEC ADSORPTION	45
V - PERFORMANCES, RESULTATS ET EXTENSIONS POSSIBLES	46
I - Résultats obtenus avec le polarographe à impulsions	46
II - Extension de la méthode	49
APPLICATIONS PARTICULIERES	
ETUDE D'UNE SERIE DE TERRES RARES	53
- Comportement pulso-polarographique du xylénol orange	54
- Comportement du xylénol orange en polarographie à tension alternative surimposée à détection de phase	68
- Etude expérimentale de terres rares en présence de xylénol orange	70
ETUDE D'UNE CINETIQUE D'ELECTRODE A L'AIDE DE LA POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS INTEGRALE (NORMALE)	95
- Expression de la constante de vitesse	95
- Détermination de $E_{1/2}$ réversible	99
- Analyse des résultats	102
CONCLUSION	107
ANNEXE	111
BIBLIOGRAPHIE	125

L'ELECTROADSORPTION EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS APPLICATION A L'ETUDE D'UNE SERIE DE TERRES RARES

INTRODUCTION

L'analyse de traces, à l'aide de la polarographie classique, est assez rapidement limitée, par la sensibilité et la résolution de la méthode.

Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation des méthodes d'électro-analyse récentes, en particulier la polarographie à impulsions.

La polarographie s'est peu développée en France. Car, en général, seule la polarographie classique était comparée aux autres méthodes d'analyses de traces, et celle-ci n'est sensible qu'à des concentrations supérieures ou voisines de 10^{-5} M/l. De plus son pouvoir de résolution est faible. Depuis la fin de la dernière guerre, des améliorations, des transformations et des extensions ont permis d'obtenir des résultats très intéressants. En effet, à l'aide de la polarographie oscillographique différentielle, la limite de sensibilité est abaissée à des teneurs de l'ordre de 10^{-7} M/l avec une excellente résolution.

Les résultats les meilleurs sont obtenus avec la polarographie à impulsions tant sur le plan de la sensibilité (10^{-8} M/l pour un élément appartenant à un système réversible tel que le cadmium), que sur le plan de la précision. Le pouvoir de résolution est également très bon. Lorsqu'un élément peut bénéficier de la redissolution anodique qui est une extension de la méthode, on peut espérer déterminer des concentrations voisines de 10^{-10} M/l. Une autre extension peut également être employée : la formation de complexes organométalliques spécifiques. Cette dernière extension permettant d'améliorer soit la sélectivité, soit la sensibilité ou d'étendre la méthode à des espèces réputées difficilement décelables par polarographie.

L'utilisation des vagues catalytiques permet, dans certaines conditions, d'améliorer très nettement les performances habituelles du polarographe à impulsions.

C'est par la formation d'un complexe organométallique et à l'aide d'un polarographe à impulsions, que nous avons atteint des concentrations d'ions uranyles, voisines de 10 parties par milliard.

L'étude de l'électro-adsorption, d'un complexant organique spécifique des terres rares, nous a permis de l'utiliser à la séparation qualitative de la presque totalité des terres rares entre elles.

Le classement des courbes analytiques nous a permis assez généralement de relier cet effet de séparation à la structure électronique de la série des lanthanides.

- La polarographie à impulsions présente également un intérêt particulier en cinétique chimique et en cinétique électrochimique.

En effet, l'utilisation de la polarographie à impulsion intégrale, permet de suivre la cinétique de réactions chimiques s'effectuant en solution et jusqu'à des teneurs voisines de 10^{-7} M/l.

Les polarogrammes obtenus en pulsopolarographie intégrale permettent également d'atteindre des constantes de vitesse de réactions électrochimiques environ dix fois plus grandes que dans le cas de la polarographie classique. Cette dernière qualité des pulsopolarogrammes intégraux, permet de suivre également la cinétique de réactions précédant ou suivant le transfert électronique, et cela pour des cinétiques chimiques plus rapides qu'en polarographie classique.

La précision et les limites d'éventuelles déterminations en cinétique électrochimique n'étant pas connues pour notre appareil (celui de BARKER), nous avons étudié, à titre d'application, la cinétique de décharge du zinc.

- Dans une deuxième partie, nous discuterons des résultats expérimentaux obtenus avec les complexes organométalliques, puis la méthode des constantes de vitesse par pulsopolarographie intégrale.

En annexe, on trouvera la résolution de l'équation de FICK pour sept conditions aux limites ou initiales différentes. Les résultats de ces calculs sont utilisés dans le texte du mémoire.

T H E O R I E

LES REACTIONS D'ELECTRODES

I - THEORIE GENERALE

Si on considère l'aspect macroscopique, cinétique, ou quantique, il est possible d'exprimer la valeur absolue du courant à une électrode, en fonction des caractéristiques électrochimiques du système.

L'aspect cinétique [1] [2] [3] [4] [5] [6]

C'est la théorie classique. On applique les méthodes de la cinétique chimique où intervient la notion de complexe activé. L'approche est décrite par les courbes énergie-potentiel distance et introduit l'effet de la surtension sur la densité du courant. La double couche sensible à la concentration ionique et à l'absorption, modifie la répartition du potentiel donc le potentiel électrochimique des espèces électro-actives.

L'aspect quantique

Ces théories utilisent les résultats de la mécanique statistique et de la mécanique ondulatoire. [7] [8]

GERISCHER donne une solution au transfert électronique entre une électrode métallique ou semi-conductrice et un électrolyte redox. [9]

Il introduit la notion de niveau quantique aux espèces redox par analogie avec la théorie des bandes. Pour une électrode métallique, ces résultats sont les suivants :

- relation entre le potentiel électrique et chimique : le niveau de FERMI pour les électrons dans une phase isolée est équivalent au potentiel chimique d'un électron unique dans la phase

D'où la relation avec le potentiel chimique de l'électron en unité molaire:

$$\mu_{\text{électron}} = N \cdot {}_0E_F \quad (1)$$

${}_0E_F$ est l'énergie du niveau de FERMI lorsque le métal est isolé et n'a pas de double couche à sa surface. Dans ce cas, l'énergie de référence est celle du niveau le plus faible de la bande de conduction.

Cependant, si l'on prend l'électron libre dans le vide comme référence,

l'énergie de FERMI est reliée au travail d'extraction de l'électron par :

$$\Phi_{el} = - {}_0E_F + e \Delta\chi_0 \quad (2)$$

Φ_{el} = travail d'extraction de l'électron.

$\Delta\chi_0$ = variation de potentiel de surface causée par les dipôles orientés, ou autres moments électriques, mais l'ensemble du système est électriquement neutre.

En général, on a :

$$E_F = {}_0E_F - e_0 \Delta\varphi = \left(\frac{1}{N}\right) \mu_{el} - e_0 \Delta\varphi = \left(\frac{1}{N}\right) \bar{\mu}_{el} \quad (3)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{solution}} - \varphi_{\text{vide}} = \Delta\Psi + \Delta\chi$$

φ = potentiel électrique interne ou de GALVANI

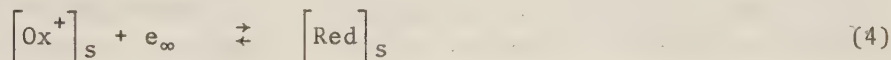
Ψ = potentiel électrique externe ou de VOLTA

$\bar{\mu}_{el}$ = potentiel électrochimique de N électrons.

On en déduit donc que le potentiel de FERMI E_F est équivalent au potentiel électrochimique d'un seul électron.

Application des considérations statistiques aux électrolytes redox

On écrit l'équilibre entre les espèces réduites et oxydées, en tenant compte de leur structure de solvation.



e_∞ occupe l'état d'énergie électronique le plus faible de l'espace oxydé. On en détermine l'énergie des états électroniques vides. La distribution énergétique des espèces réduites donne la distribution des états électroniques occupés.

On suppose que le passage de l'espèce oxydée à l'espèce réduite ne change pas la structure de solvation. [10].

On peut donc, à l'aide de considérations statistiques du type BOLTZMANN, obtenir la distribution thermique des états d'énergie pour un couple redox.

Une fonction probabiliste représentant les états d'énergie électronique du système redox peut être calculée.

- De la même façon que pour la fonction densité d'état d'énergie électronique dans un solide,

$$\text{on écrit : } D_{\text{redox}}(E) = D_{\text{red}}(E) + D_{\text{ox}}(E) \quad (5)$$

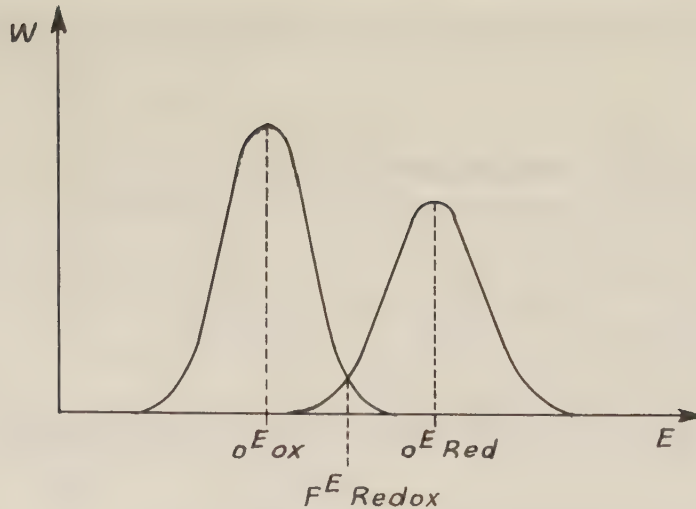
et :

$$D_{\text{red}}(E) = C_{\text{red}} \cdot W_{\text{red}}(E) \quad (6)$$

$$D_{\text{ox}}(E) = C_{\text{ox}} \cdot W_{\text{ox}}(E) \quad (7)$$

$W_{\text{ox}}(E)$ et $W_{\text{red}}(E)$ sont donnés par la fonction de distribution de l'énergie thermique des espèces oxydées et réduites.

Ces fonctions de distribution présentent un maximum qui correspond pour chaque espèce à l'énergie électronique de la configuration la plus probable.



A l'équilibre, la fonction de distribution de FERMI donne le niveau d'occupation électronique pour le système redox.

$$D_{\text{red}}(E) = D_{\text{redox}}(E) f(E - E_{F, \text{redox}}) \quad (8)$$

$$D_{\text{ox}}(E) = D_{\text{redox}}(E) \cdot f(E_{F, \text{redox}} - E) \quad (9)$$

$E_{F, \text{redox}}$ = est équivalent au potentiel chimique d'un électron dans le système redox.

On obtient finalement :

$$E_{F, \text{redox}} = oE_{F, \text{redox}} = kT \log \frac{C_{\text{red}}}{C_{\text{ox}}} = \frac{\Delta \mu_{el}}{N} \quad (10)$$

- Expression du courant de transfert pour une électrode métallique -

a) - Vitesse de transfert de l'électron du métal vers la solution

La vitesse du transfert électronique lorsque le potentiel de l'électrode passe de E à $E + dE$ doit être proportionnelle au nombre de niveaux occupés dans le métal, soit :

$$D_M(E) \cdot f(E - E_{F,M}) \quad (11)$$

et au nombre de niveaux vides dans l'électrolyte redox pour le domaine d'énergie considérée, soit $D_{\text{ox}}(E)$; la densité de courant qui apparaît lorsqu'on passe d'un potentiel E à $E + dE$ est :

$$J_{\text{ox}}(E) = e v_{\text{ox}}(E) D_M(E) \cdot f(E - E_{F,M}) \cdot D_{\text{ox}}(E) dE \quad (12)$$

Le terme $v_{\text{ox}}(E)$ contient le facteur de fréquence, c'est-à-dire la probabilité pour qu'une espèce d'énergie suffisante soit orientée convenablement pour entrer en réaction à l'électrode ; v_{ox} contient également un terme représentant la probabilité de réaction par effet tunnel. LEVICH a calculé par différentes méthodes l'expression complète de ce terme qui contient en fait les paramètres quantiques du transfert électronique.

b) - Courant de réduction

On obtient une expression voisine pour le courant de réduction :

$$J_{\text{red}}(E) = e v_{\text{red}}(E) D_M(E) \cdot f(E_{F,M} - E) D_{\text{red}}(E) dE \quad (13)$$

En intégrant sur tout le domaine d'énergie possible, on obtient la relation donnant la densité de courant par rapport au potentiel de l'électrode et compte tenu de [6] et [7]

$$J_{\text{ox}} = e C_{\text{ox}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_{\text{ox}}(E) D_M(E) f(E - E_{F,M}) W_{\text{ox}}(E) dE \quad (14)$$

et :

$$J_{\text{red}} = e C_{\text{red}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_{\text{red}}(E) D_M(E) f(E_{F,M} - E) W_{\text{red}}(E) dE \quad (15)$$

c) - Expression du courant d'échange à l'équilibre

Les expressions peuvent également s'écrire :

$$J_{\text{ox}} = e \int_{-\infty}^{+\infty} v_{\text{ox}}(E) D_M(E) f(E - E_{F,M}) D_{\text{redox}} f(E_{F,\text{redox}} - E) dE \quad (16)$$

$$J_{\text{red}} = e \int_{-\infty}^{+\infty} v_{\text{ox}}(E) D_M(E) f(E_{F,M} - E) D_{\text{redox}} f(E - E_{F,\text{redox}}) dE \quad (17)$$

à l'équilibre lorsque le niveau de FERMI dans le métal est égal au niveau de FERMI dans le système Redox, on a :

$$E_{F,M} = E_{F,\text{redox}} = E_F$$

et $J_{\text{ox}} = J_{\text{red}} = J_0$

d'où finalement :

$$J_0 = e \int_{-\infty}^{+\infty} v(E) D_M(E) D_{\text{redox}} f(E - E_F) f(E_F - E) dE \quad (18)$$

On peut remarquer que les densités de courant d'oxydation et de réduction sont proportionnelles à la concentration de l'espèce oxydée ou réduite au niveau de l'électrode. C'est donc par la dynamique du transport de masse que l'on pourra connaître à tout instant la concentration à l'électrode. L'approche macroscopique permet d'évaluer le flux de substance subissant le transfert électronique.

II - ASPECT MACROSCOPIQUE

- Les données de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [11] [12]

La thermodynamique classique étudie principalement les états d'équilibre de systèmes fermés et uniformes. Le système fermé est dit en équilibre lorsque les variables qui caractérisent son état ne sont pas fonction du temps. La transformation du système ne peut être étudiée que si celle-ci est réversible ou suffisamment lente pour être considérée quasi-statique.

La thermodynamique des phénomènes irréversibles (la plupart des transformations sont irréversibles), étudie les transformations irréversibles, mais aussi les systèmes ouverts (c'est-à-dire ceux qui échangent, avec l'extérieur, de la matière et de l'énergie).

On conçoit aisément que, pour passer de la thermodynamique classique à celle des phénomènes irréversibles, il soit nécessaire de posséder de nouvelles informations sur l'état du système.

Il s'agit en particulier de faire intervenir des propriétés de transport, qui déterminent les transferts d'énergie et de masse des substances composant le système décrit.

De même que la mécanique étudie les mouvements des corps en considérant les vitesses de ceux-ci, sous l'action des forces auxquelles ils sont soumis, les flux d'énergie et de matière peuvent être étudiés en faisant intervenir des grandeurs analogues à la force et à la vitesse.

De la même façon que l'exprime la thermodynamique classique, la production interne d'entropie :

$$d_i S = \frac{A d\xi}{T} \quad \text{ou} \quad \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} A v \quad (19)$$

montre que l'affinité $\frac{A}{T}$ est étroitement liée à la vitesse de la réaction chimique. La thermodynamique des phénomènes irréversibles permet de généraliser cette relation :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k \quad (20)$$

avec : X_k = forces généralisées (affinités)

J_k = flux généralisés (vitesses).

Or, à l'équilibre thermodynamique, on a simultanément, pour tous les processus irréversibles :

$$J_k = 0 \quad X_k = 0.$$

Il est naturel de supposer que près de l'équilibre, on a des relations linéaires entre les vitesses et les affinités. C'est à partir de ces lois linéaires qu'ONSAGER [13] a présenté les relations phénoménologiques.

En effet, on peut écrire, pour les lois linéaires :

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (21)$$

Les coefficients L_{ik} sont appelés coefficients phénoménologiques. Toutefois, ces relations ont pu être simplifiées par l'importante relation de réciprocité :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{coef. de couplages}) \quad (22)$$

Relation qu'ONSAGER a pu établir à partir du principe de la réversibilité microscopique et de la théorie des fluctuations [14] [15].

C'est l'étude du transport de matière au cours d'une réaction chimique qui est à l'origine du raisonnement d'ONSAGER. Ainsi, la relation de SAXEN, qui avait déjà été établie à partir de considérations cinétiques, est retrouvée par la relation d'ONSAGER.

- Application aux réactions d'électrodes

Les ions participant aux réactions d'électrodes doivent pouvoir parvenir de la solution jusqu'à l'électrode.

Dans ce cas, chaque type d'ion est soumis à trois sortes de forces (ou affinités) :

- une force X_1 d'origine électrique dérivant d'un potentiel V

$$X_1 = - \vec{\nabla} V$$

- une force X_2 d'origine gravitationnelle dérivant d'un gradient de concentration

$$X_2 = - \vec{\nabla} C$$

- une force X_3 d'origine thermique dérivant d'un gradient de température

$$X_3 = - \vec{\nabla} T$$

Si on désigne par J_i les flux correspondants, les lois phénoménologiques s'écrivent :

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3 \quad \text{courant électrique} \quad (23)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3 \quad \text{flux de masse} \quad (24)$$

$$J_3 = L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3 \quad \text{flux de chaleur} \quad (25)$$

Lorsque les études électrochimiques sont faites en thermostatant les cellules de mesure (cas souvent réalisé), on peut négliger les phénomènes d'origine thermique puisqu'il n'existe pas de gradient de température dans le bain à l'équilibre thermique.

Les flux de chaleur issus des phénomènes secondaires X_1 et X_2 seront supposés suffisamment faibles pour n'avoir qu'une influence négligeable.

On a donc : $X_3 = 0$ et $J_3 = 0$.

Les équations phénoménologiques se réduisent à :

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (26)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad (27)$$

La relation de réciprocité d'ONSAGER nous permet d'écrire :

$$L_{21} = L_{12}$$

La loi de FARADAY nous précise que J_1 et J_2 sont proportionnels quels que soient X_1 et X_2 , d'où :

$$J_1 = k J_2 \quad (28)$$

Si tous les flux sont rapportés à l'unité de surface de l'électrode, on a $k = nF$. Or, F , la constante de FARADAY est de l'ordre de 10^5 .

Il en résulte :

$$L_{11} = k L_{21}$$

$$L_{21} = L_{12} = k L_{22}$$

$$\text{et : } J_1 = L_{12}(k X_1 + X_2) \quad (29)$$

$$J_2 = L_{21} \left(X_1 + \frac{X_2}{k} \right) \quad (30)$$

On voit que la densité de courant J_1 ou le flux de matière J_2 qui lui est proportionnel dépendra de la prédominance des forces électriques ou des forces gravitationnelles.

Le coefficient k de valeur importante impose initialement le contrôle du courant par les forces électriques, c'est-à-dire que la vitesse est déterminée par les paramètres de l'électromigration au sein du liquide dans la zone de transport et par les constantes de cinétique électrochimique au niveau de l'électrode.

Cependant, l'affaiblissement de la concentration de la substance électro-active entraîne l'apparition d'un gradient de concentration : la force gravitationnelle. Le transport de masse dans ces conditions dépend, en l'absence de mouvement de convection, uniquement de la diffusion.

Lorsqu'on réalise les conditions rendant négligeable le courant d'électromigration des ions électro-actifs (excès d'électrolyte support par exemple), on est ramené à traiter le problème du transport de masse par diffusion linéaire semi infinie (cas simple d'une électrode plane) en imposant comme conditions limites les paramètres de la cinétique électrochimique présentés dans la théorie classique.

Les équations générales, pour des électrodes planes, immobiles, infinies sont :

$$i = nF S \left[D_O \left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \left[\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (32)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (33)$$

Conditions initiales :

$$C_O(x,0) = C \quad C_R(x,0) = 0$$

Si l'on choisit le cas où le réducteur est absent de la solution.

Conditions limites :

1° - Pour les concentrations

a) - Pour $x = 0$

$$C_O(0,t) = C_O^0$$

$$C_R(0,t) = C_R^0$$

b) - Pour $x = \infty$

$$C_O(\infty,t) = C_O^S$$

$$C_R(\infty,t) = 0$$

2° - Pour le flux de substances à l'électrode

On écrit l'égalité entre les flux d'oxydant et de réducteur :

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - D_R \left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (34)$$

3° - Pour les concentrations à la surface de l'électrode

a) - Systèmes réversibles

Pour les systèmes réversibles, les concentrations sont reliées entre elles par la relation de NERNST

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_O) \right] \quad (35)$$

b) - Systèmes irréversibles

Pour les systèmes irréversibles, les concentrations à l'électrode sont reliées entre elles par la relation cinétique exprimant le flux d'oxydant subissant la réduction

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_O C_O(0,t) - k_R C_R(0,t) \quad (36)$$

La résolution des équations de FICK permet d'obtenir le profil des concentrations en fonction de la distance à l'électrode [16] [17] [18] [19] [20] [21]. La résolution pour les différentes conditions limites est donnée en annexe. En dérivant ces relations par rapport à la distance de l'électrode, on atteint aisément le courant traversant l'électrode.

4° - Expressions générales du courant pour une électrode plane

La résolution des expressions écrites ci-dessus permet de donner les relations définissant le courant :

a) - pour les systèmes réversibles :

$$i = \frac{nFS}{(1 + \theta\xi) (\pi t)^{1/2}} \left[D_O^{1/2} C_O^S - D_R^{1/2} C_R^S \right] \quad (37)$$

b) - pour les systèmes irréversibles [18] [20] [21] [23]

$$i = nFS \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \left[C_O^S k_O - C_R^S k_R \right] \quad (38)$$

Cette dernière relation exprimée en fonction de la constante intrinsèque du système s'écrit :

$$i = nFS k_e \theta^{(-\alpha)} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \left[C_O^S - C_R^S \theta \right] \quad (39)$$

$$\text{avec : } k_O = k_e \theta^{-\alpha} \quad (40)$$

$$k_R = k_e \theta^{(1-\alpha)} \quad (41)$$

Après avoir examiné l'expression du courant en polarographie et les corrections correspondantes, nous examinerons l'effet de l'adsorption puis l'expression du courant en polarographie à impulsions en présence d'adsorption.

III - EXPRESSION DU COURANT SUR GOUTTE DE MERCURE TOMBANTE (polarographie)

1° - Intérêt de l'électrode à goutte de mercure tombante

- bonne reproductibilité du régime de diffusion,
- renouvellement constant de la surface de l'électrode,
- forte surtension de l'hydrogène sur le mercure qui permet d'étendre le domaine de potentiel cathodique,
- surface géométrique égale à la surface apparente,
- absence de plans de cristallisation différents,
- par ailleurs, le mercure est inattaquable dans bon nombre de milieux neutres,
- l'adsorption et la solubilité des gaz est négligeable dans le mercure.

Le régime de diffusion obtenu est appelé pseudo-stationnaire. En effet, sur chaque goutte, on forme une nouvelle couche de diffusion. Au moment de la chute de goutte, la couche de diffusion a atteint la même épaisseur d'une goutte à l'autre si le temps de chute est constant. [123]

Ce régime particulier permet d'obtenir des paliers de courant indépendants du temps au cours d'un même polarogramme.

2° - Corrections dues à la goutte de mercure tombante

a) - Effet de la sphéricité de l'électrode [22] [25]

L'effet de sphéricité de l'électrode se traduit par une concentration des réactifs diffusant vers l'électrode. Il en résulte un terme supplémentaire à l'expression du courant de diffusion sur électrode plane :

Dans ces conditions; la deuxième loi de FICK s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (42)$$

Les conditions limites et les résolutions des équations de diffusions écrites dans ce chapitre seront explicitées ultérieurement pour l'étude de la polarographie à impulsions.

Le courant de diffusion s'écrit :

$$i_d = nFS DC \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad (43)$$

Cette valeur n'est valable que pour une électrode sphérique immobile [26].

Lorsque la couche de diffusion est d'épaisseur très faible devant le rayon de la goutte (cas réalisé par des temps d'électrolyse très courts), le terme de correction est négligeable.

b) - Electrode sphérique en expansion

- Effet de l'accroissement de surface et du déplacement de l'électrode vers la solution (sans correction sphérique) [24].

L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (44)$$

après résolution de l'équation on peut donner l'expression du courant de diffusion :

$$i_d = \frac{n F S D C}{\left(\frac{3}{7} \pi D t\right)^{1/2}} \quad (45)$$

- En tenant compte de la correction sphérique [27] [28] [29] l'expression de la deuxième loi de FICK se complique : elle s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (46)$$

avec :
$$a = \left[\frac{3m}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

Après calcul, le courant de diffusion s'écrit :

$$i_d = 0,732 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 + 3,9 \frac{D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} + 1,5 \left[\frac{D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right]^2 \right] \quad (47)$$

avec l'expression de la surface croissante :

$$S = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$$

c) - Effet de dépression de la première goutte

Lorsque la première goutte tombe, le voisinage immédiat de la goutte s'est appauvri en substance active ; cependant, malgré la chute qui crée un mouvement de convection, le défaut créé par la première goutte n'est plus compensé.

En pratique, on peut négliger la correction de sphéricité, celle-ci compensant approximativement l'effet de dépression de la première goutte.

3° - Limitations de la polarographie classique

a) - Sensibilité

Lorsqu'une électrode plonge dans une solution, le contact métal-solution fait apparaître une couche très fine contigüe à l'électrode se comportant comme un diélectrique de condensateur, la solution faisant fonction de deuxième armature. L'ensemble ainsi brièvement décrit est appelé "double couche". Lorsqu'on polarise l'électrode en dehors des phénomènes d'électrolyse, le condensateur formé par la double couche se charge. Il apparaît donc même en l'absence d'espèces électro-réductibles un courant condensateur. La capacité de la double couche n'est pas constante pour toutes les valeurs du potentiel, mais si l'on suppose celle-ci

constante en première approximation pour un petit domaine de potentiel, on peut écrire l'équation du courant :

$$i_c = \frac{C}{\tau} (E_{eq} - E) \quad (49)$$

Le courant est nul pour le potentiel d'équilibre et va en s'accroissant d'une manière sensiblement linéaire lorsque le potentiel de l'électrode s'éloigne de la valeur d'équilibre. A chaque nouvelle goutte de mercure apparaît une nouvelle couche double qui se charge : ainsi, le courant moyen enregistré sur le polarogramme sera-t-il la somme du courant moyen de charge de la couche double et du courant de diffusion moyen. On peut remarquer que les éléments qui se déchargent au voisinage du potentiel d'équilibre (potentiel d'équilibre dans l'électrolyte support seul) seront moins gênés par le courant condensateur que ceux se déchargeant à un potentiel éloigné. On estime le courant condensateur moyen voisin du courant de diffusion pour des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M/l.

La recherche d'une meilleure sensibilité a conduit au développement de nouvelles méthodes permettant d'atteindre des concentrations voisines de 10^{-8} M/l (polarographie à vague carrée, à impulsions).

b) - Pouvoir de résolution

Lorsque deux vagues se suivent, la mesure du courant de diffusion ne peut être effectuée que si les $E_{\frac{1}{2}}$ sont différents de 150 à 250 mV (les vagues irréversibles sont plus aplaties et gênent) ; par ailleurs, les vagues s'élargissent avec le nombre d'électrons échangés. Le montage de circuit RC différenciateur a permis de tracer des polarogrammes dérivés. Ceux-ci permettent de distinguer deux pics (la courbe dérivée de la vague est une courbe en forme de pic, le maximum se situant au point d'inflexion) distants de 100 à 150 mV.

L'ADSORPTION SUR L'ELECTRODE

I - L'INTERFACE ELECTRODE SOLUTION : LA COUCHE DOUBLE [35]

On peut représenter la couche double formée à l'interface d'un métal plongeant dans une solution par deux condensateurs-série : le premier est la couche rigide d'HELMOLTZ, et le deuxième est la couche diffuse de GOUY [32] [33] [34]. L'épaisseur de la couche diffuse doit être maximale au point de charge nulle, sa capacité devenant minimale pour ce potentiel. La couche rigide ne serait perturbée que par adsorption alors que la simple dilution interviendrait sur la couche diffuse.

Les cations sont adsorbés de façon électrostatique, et conservent leur eau d'hydratation [36] [37]. Les anions seraient plutôt adsorbés de manière spécifique ; leur mode de liaison du type chimisorption ne permettrait pas l'existence d'eau d'hydratation [35].

Les divers types d'adsorption on pu être représentés par une série d'isothermes de complexité variable, tenant compte chacun d'effets particuliers lors de l'adsorption.

II - L'ADSORPTION [35] [38]

L'adsorption sur une électrode de corps dissous dans une solution électrolyte a été étudiée dans la première décade du siècle, principalement par GOUY [39] et FRUMKIN [40] [41] [42], mais depuis la dernière décade, on assiste à la parution d'un grand nombre de travaux [43] [44].

Malgré une formulation mathématique voisine des isothermes en phase gazeuse, il faut noter que l'adsorption d'un soluté se produit par remplacement du solvant qui occupait primitivement la surface de l'électrode.

L'énergie effective d'adsorption est la différence entre les valeurs correspondant au soluté et au solvant [45]. Elle est donc beaucoup plus faible que l'énergie d'adsorption des gaz. BUTLER [46] et FRUMKIN [42] [47] séparément, proposent une relation donnant l'énergie d'adsorption :

$$\Delta \bar{G}^{\circ} = \Delta G^{\circ} + \frac{1}{2} (C_s - C_A) E^2 + E \left(\frac{m_s}{1_s} - \frac{m_A}{1_A} \right) \quad (50)$$

$\Delta \bar{G}^{\circ}$ = Enthalpie libre standard électrochimique

ΔG° = Enthalpie libre standard

$\Delta C = C_s - C_A$ = différence de capacité entre l'absence et la présence de l'adsorbat

E = différence de potentiel à l'intérieur de la couche rigide

1_s = épaisseur de la couche rigide (s = solvant pur)

1_A (et avec A = présence d'adsorbat)

m_s = moments dipolaires des espèces du solvant dans la couche rigide (ms)

m_A = m_A avec A

III - THEORIE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION [38]

L'adsorption des ions a été étudiée par de nombreux auteurs [48] [49] [50] [51] [52]. On se limitera au cas des substances électriquement neutres avec le modèle d'interface le plus simple : celui où la capacité de la couche double se réduit en pratique à celle de la couche rigide ; les surfaces d'électrode seront sans hétérogénéité, sans couches moléculaires successives, et on en confondra activité et concentration pour la substance dissoute (solutions diluées).

Thermodynamique de l'électrocapillarité

Lorsqu'on ne considère que le travail de surface, de volume, de changement de composition et le travail électrique, l'équation de GIBBS s'écrit :

$$dG = VdP + \sigma ds + Edq - SdT + \mu dn \quad (51)$$

Pour exprimer les variables en valeur intensive, on écrit la nouvelle fonction :

$$K = G - \sigma s - \mu n - Eq$$

et, à pression et température constantes, on a l'équation de l'électrocapillarité :

$$s d\sigma = - q dE - n d\mu \quad (52)$$

soit, par unité de surface et en exprimant le recouvrement :

$$d\sigma = - qdE - RT d(\text{Log}.C) \quad (53)$$

avec :

σ = tension interfaciale de l'électrode

q = densité de charge de l'électrode

E = potentiel de l'électrode par rapport au potentiel de charge nulle

Γ = concentration de surface de l'adsorbat

C = concentration en solution du soluté.

L'isotherme s'obtient en éliminant σ à l'aide d'une équation d'état du type :

$$\Delta\sigma = f(\Gamma) \quad (54)$$

Après dérivation de cette équation, puis substitution dans l'équation (53), et en intégrant à potentiel constant, on a l'expression générale des isothermes [38]:

$$\text{Log}.C = \frac{1}{RT} \int \frac{f'(\Gamma)}{\Gamma} d\Gamma + \text{Cte} \quad (55)$$

Les types d'isothermes

L'isotherme le plus simple, est celui de HENRY, qui est obtenu par analogie aux gaz parfaits.

$$\Delta\sigma = RT\Gamma, \text{ soit l'isotherme } C = k\Gamma$$

Cette loi simple n'est valable que pour les dilutions externes.

D'autres auteurs ont successivement apporté des corrections, des hypothèses de mécanismes ou de cinétique qui ont conduit à bon nombre d'isothermes.

FREUNDLICH [53] suppose que la vitesse d'adsorption varie comme une puissance de la concentration du soluté et introduit un exposant à l'isotherme d'HENRY.

LANGMUIR [54] considère pour la première fois la saturation de la surface adsorbée. L'expression de l'isotherme s'obtient par la méthode cinétique. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration et à la surface inoccupée. La vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de surface occupée.

L'isotherme s'écrit :

$$C = \frac{k'}{k} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (56)$$

avec : $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s}$ (à saturation)

BOCKRIS et SWINKELS [55] , ainsi que ZHUKMOVITSKY [56] et puis DAHMS et GREEN [57] ont généralisé l'isotherme de LANGMUIR, en tenant compte du solvant adsorbé, déplacé par l'adsorbat venant du soluté.

FRUMKIN [58] propose de ne plus considérer la couche d'adsorbat indépendante de son recouvrement et indique que l'on peut tenir compte des interactions moléculaires en ajoutant à l'isotherme de LANGMUIR un terme de correction.

L'isotherme s'écrit :

$$C = \frac{k}{k'} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (57)$$

DAMASKIN [59] lui-même a généralisé l'isotherme de FRUMKIN en tenant compte du déplacement du solvant adsorbé, de la même façon que ZHUKMOVITSKY a généralisé l'isotherme de LANGMUIR.

Finalement, PARRY et PARSONS [60] poussent la généralisation de l'isotherme de FRUMKIN à l'adsorption simultanée de plusieurs substances entrant en interaction.

TEMKIN [61] s'est plus intéressé aux recouvrements sur surfaces réelles, c'est-à-dire perturbées. Il effectue le calcul sur le modèle de LANGMUIR, mais il considère que l'énergie d'adsorption diminue progressivement au cours de la croissance du recouvrement.

L'ELECTRO-ADSORPTION

I - EFFET DU POTENTIEL DE L'ELECTRODE

Lorsqu'on examine l'effet du potentiel de l'électrode sur l'adsorption, uniquement, on trouve différentes interprétations des phénomènes. La première, la plus ancienne, celle de BUTLER [62] indique que l'énergie d'activation du phénomène d'adsorption suit une loi quadratique avec le potentiel de l'électrode, de la forme :

$$\Delta G^* = g + h(E - E_{\max})^2$$

dans le cas le plus simple de l'isotherme de HENRY, on a :

$$\Gamma = C \exp \left[-g - h(E - E_{\max})^2 \right]$$

LORENZ et MOCKEL [63] ont repris le raisonnement de BUTLER mais avec l'isotherme de LANGMUIR.

Ils trouvent une relation donnant le potentiel de désorption en fonction de la concentration du soluté adsorbable.

$$E_D = E_{\max} \left[\frac{\log \frac{ka^0}{kd^0} + \log C}{(\alpha' + \beta')} \right]^{1/2} \quad (58)$$

BERZINS et DELAHAY [64] préfèrent relier l'énergie d'activation du phénomène d'adsorption, linéairement au potentiel. Ils indiquent l'expression du potentiel de désorption :

$$E_D = A + B \log C \quad (59)$$

GIERST [3], qui rejette la théorie de BUTLER, précise qu'en utilisant l'équation d'adsorption de GIBBS, dans le cas de l'électrode idéalement polarisable, on peut exprimer le potentiel de désorption en fonction de la concentration relative du soluté par rapport à sa concentration à saturation. Il est toutefois nécessaire que le film d'adsorbat soit en état de saturation diélectrique, c'est-à-dire, un film de structure compacte et bien organisé.

Dans ce cas, le potentiel de désorption s'écrit :

$$E_D = E_{\max} + \left[\frac{RT}{\Delta C_d} \log \cdot \frac{C}{C_{\text{sat}}} \right]^{1/2} \quad (60)$$

ΔC_d écart de capacité différentielle entre celle de la couche double ionique et celle résultant de la présence de l'adsorbat.

ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION

Les caractéristiques des réactions d'électrode sont souvent affectées par les phénomènes d'adsorption [5].

Dans un tel cas, on doit tenir compte de la compétition vitesse d'adsorption - vitesse de diffusion. Le problème consiste à traiter le transfert de masse avec des conditions limites appropriées.

La deuxième loi de FICK s'écrit :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (61)$$

Conditions initiales : $t = 0$

$$\begin{aligned} \text{Pour } x > 0 \quad C(x,0) &= C \\ x = 0 \quad C(0,0) &= 0 = \Gamma(0). \end{aligned}$$

Conditions aux limites $t > 0$

a) Pour $x = \infty$

$$\text{On a : } C(\infty, t) = C$$

b) Pour $x = 0$

- Conditions aux limites imposées par le transport de masse, si celui-ci est régulé par la seule diffusion.

Le recouvrement de l'électrode au temps t est obtenu par intégration de la première loi de FICK appliquée à la surface de l'électrode [65].

$$\frac{dN}{Sdt} = D \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (62)$$

avec Γ = densité de recouvrement

$$\left[\frac{dN}{S} \right]_{x=0} = d\Gamma$$

$$\text{soit : } \frac{d\Gamma}{dt} = D \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (63)$$

Ou, en intégrant jusqu'au temps t :

$$\Gamma(t) = D \int_0^t \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (64)$$

- Condition limite imposée par l'isotherme d'adsorption gouvernant le recouvrement :

$$\Gamma(t) = f C (0_{ex}, t) \quad (65)$$

représente la formulation générale des isothermes en exprimant le recouvrement $\Gamma(t)$ en fonction de la concentration dans la double couche au niveau de la couche rigide externe.

Expression des conditions limites dans un cas simple

On choisit l'isotherme de LANGMUIR. On a alors, à l'équilibre des concentrations [66]

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_m C}{a + C} \quad (66)$$

C : concentration au sein de la solution.

Lorsque les concentrations dans la couche double ne sont pas en équilibre avec celles de la solution, on écrit :

$$\Gamma_t = \frac{\Gamma_m C(0_{ex}, t)}{a + C(0_{ex}, t)} \quad (67)$$

$C(0_{ex}, t)$ = concentration dans la couche d'HELMOLTZ externe.

Lorsqu'on s'intéresse à l'adsorption des solutions très diluées, ou que l'on étudie les faibles recouvrements, on peut écrire :

$a \gg C(0_{ex}, t)$ et on obtient l'isotherme de LANGMUIR linéarisée

$$\Gamma_t = \frac{\Gamma_m}{a} C(0_{ex}, t)$$

$$\text{soit : } \Gamma_t = k_e C(0, t) \quad (68)$$

- Les deux conditions limites précédentes sont liées entre elles :

$$\frac{\partial \Gamma_t}{\partial t} = k_e \left[\frac{\partial C(0_{ex}, t)}{\partial t} \right] \quad (69)$$

et (63)

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

En ce qui concerne le transport de matière, on peut poser l'égalité $C(0_{ex}, t) = C(0, t)$, et on obtient finalement :

$$\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[\frac{k_e}{D} \frac{\partial C(0, t)}{\partial t} \right] \quad (70)$$

Cette relation est la condition limite globale qui exprime l'égalité des flux transportés par diffusion et par adsorption.

La résolution complète de l'équation aux dérivées partielles est donnée en annexe n° 4.

La solution générale est la suivante :

$$C(x,t) = C \left[1 - \exp \left[\frac{x}{ke} + \frac{Dt}{ke^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + \frac{(Dt)^{1/2}}{ke} \right] \right] \quad (71)$$

Pour $x = 0$, et en posant : (à partir de (68))

$$\begin{aligned} \Gamma_t &= ke C(0,t) \\ \Gamma_e &= ke C(0,\infty) = ke C \end{aligned}$$

On a :

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp \left[\frac{Dt}{ke^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{ke} \right] \quad (72)$$

Cette relation a été trouvée pour la première fois par DELAHAY et TRACHTENBERG [65]

Expression des conditions limites dans le cas général

Ce cas difficile a été résolu depuis peu par RAMPAZZO [67] la condition limite exprimée avec une isotherme de forme généralisée conduit à des équations intégrales de VOLTERRA, en général non linéaires.

Avec la condition limite :

$$\beta C(0,t) = f(\Gamma) \quad \beta \text{ constante de groupe de l'isotherme.}$$

La solution générale obtenue est :

$$\Gamma(t) = \frac{2 D^{1/2} C t^{1/2}}{\pi^{1/2}} - \frac{D^{1/2}}{\beta \pi^{1/2}} \int_0^t \frac{f(\Gamma)}{(t - \tau)^{1/2}} d\tau \quad (73)$$

Lorsqu'on introduit l'expression de l'isotherme de FRUMKIN (57), on a la condition limite :

$$\beta \{C(0,t)\} = f(\Gamma) = \frac{\Gamma/\Gamma_m}{1 - \Gamma/\Gamma_m} e^{\left[A \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right]}$$

La solution de l'équation de FICK (61) avec cette nouvelle condition limite donne :

$$\Gamma(t) = \frac{C 2(Dt)^{1/2}}{\pi^{1/2}} - \frac{(D)^{1/2}}{\beta (\pi)^{1/2}} \int_0^t \left[\frac{\Gamma/\Gamma_m}{1 - \Gamma/\Gamma_m} \right] \frac{d\tau}{(t - \tau)^{1/2}} \quad (74)$$

La solution numérique de cette équation a été donnée à l'aide d'un calculateur.

RAMPAZZO a pu présenter le résultat sous forme de réseaux de courbes

$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_e} = f(t)$ pour trois valeurs de A (coefficient d'interaction moléculaire de FRUMKIN) : +1, 0, -1, et pour quatre valeurs du produit $\beta C = 10, 1, 10^{-1}, 10^{-2}$.

Ces courbes, comme le précise l'auteur, indiquent que lorsque le temps écoulé est encore très court, les effets d'interactions moléculaires sont négligeables (courbes confondues pour $A = +1, 0$ ou -1). Dans ce cas, on peut donc appliquer l'isotherme de LANGMUIR.

De ces courbes, on peut également déduire que, pour les faibles recouvrements ou les faibles concentrations, on peut avantageusement appliquer l'isotherme linéarisée de LANGMUIR.

Temps de mesure brefs et faibles concentrations font justement partie des caractéristiques et possibilités de la polarographie à impulsions. La résolution de l'équation de FICK avec la condition limite simplifiée qu'est l'isotherme de LANGMUIR linéarisée permet donc de donner une solution valable pour de très nombreux cas étudiés par polarographie à impulsions. On retiendra donc l'expression (72) :

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right]$$

Compétition cinétique, temps de relaxation

Si on appelle temps de relaxation le temps correspondant à un changement de prédominance cinétique, celui-ci pourra être défini à partir des valeurs particulières de la fonction cinétique de recouvrement.

A - La solution obtenue avec l'isotherme linéarisée est utilisable :

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] \quad (72)$$

$$1^\circ - \text{Pour } \frac{Dt^{1/2}}{k_e} < 10^{-2}$$

La fonction $F(\lambda) = \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda)$ tend vers 1 lorsque $\lambda \rightarrow 0$ et à 1% près pour :

$$\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} < 10^{-2}$$

$$\text{On a : } \frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 0.$$

Le recouvrement n'a pas commencé d'une façon quantitative (< 1%).

$$2^\circ - \text{Pour } 10^{-2} < \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} < \frac{(\pi)^{1/2}}{2}$$

On peut développer $F(\lambda)$ (73) en série et prendre les deux premiers termes; on a alors :

$$F(\lambda) = 1 - \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{1/2}$$

$$\text{soit : } \frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = \frac{2}{k_e} \frac{(Dt)^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (74)$$

(fonction qui s'annule bien pour $t = 0$).

Ce domaine correspond aux temps très courts.

Seule la cinétique de diffusion contrôle le recouvrement. Puisque par hypothèse on a supposé la surface vierge en temps zéro, il faut avant que l'adsorption n'intervienne, que quelques molécules soient adsorbées.

3° - Lorsque le temps écoulé est suffisant pour que l'on puisse écrire

$\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} > 10$, on obtient, en prenant les premiers termes d'un autre développement en série convergent dans ce domaine de la variable :

$$F(\lambda) = \frac{1}{\pi^{1/2} \lambda} \left[1 - \frac{1}{2\lambda^2} + \frac{1 \times 3}{(2\lambda^2)^2} - \dots \right] \quad (75)$$

et finalement :

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \frac{k_e}{\pi^{1/2} (Dt)^{1/2}} \quad (76)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$ on obtient $\Gamma_t = \Gamma_e$.

B - Expression de la vitesse d'évolution au cours du temps :

$$1^\circ - \text{Pour } \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} < \frac{(\pi)^{1/2}}{2}$$

En dérivant de l'équation (74), on obtient :

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = C \left[\frac{D}{\pi t} \right]^{1/2} \quad (77)$$

C'est finalement la vitesse de diffusion de l'espèce électro-active.

Mais, dans les conditions limites qui ont permis de donner l'équation (72) dont dérive (74), on a utilisé l'isotherme d'équilibre. On peut rappeler en ce qui concerne l'isotherme utilisée, celle de LANGMUIR, qu'elle résulte des expressions cinétiques suivantes :

$$v_{\text{adsorption}} = \left[\frac{d\Gamma}{dt} \right]_a = k_a (\Gamma_m - \Gamma_t) C \quad (78)$$

$$v_{\text{désorption}} = \left[\frac{d\Gamma}{dt} \right]_d = k_d \Gamma_t \quad (79)$$

Au cours du phénomène, les deux processus existent et la vitesse d'adsorption résultante est :

$$v = k_a (\Gamma_m - \Gamma_t) C - k_d \Gamma_t \quad (80)$$

L'isotherme est déduite de la condition particulière :

$$v = 0 \quad \text{ou} \quad v_a = v_d$$

et conduit, avec les mêmes termes à :

$$\Gamma_t = \frac{\Gamma_m C}{\frac{k_d}{k_a} + C} \quad (81)$$

Dans la condition limite de l'isotherme linéarisée, la constante globale de l'isotherme : k_e , correspond à :

$$k_e = \Gamma_m \frac{k_a}{k_d} \quad (82)$$

Par ailleurs, pour étudier la vitesse d'adsorption pour les faibles recouvrements, on peut négliger la vitesse de désorption. Dans ces conditions, la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{d\Gamma}{dt} = k_a \left[\Gamma_m - \Gamma_t \right] C \quad (83)$$

Pour donner l'évolution cinétique au cours du temps, on combine :
(74) et (83), d'où :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C \left[\Gamma_m - 2 C \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (84)$$

Pour $t = 0$, on retrouve la vitesse d'adsorption initiale :

$$\left[\frac{d\Gamma}{dt} \right]_{\substack{t=0 \\ \Gamma=0}} = k_a C \Gamma_m$$

alors que l'équation (77) donne une vitesse infinie pour $t = 0$.

C - temps de relaxation

On peut calculer le temps au bout duquel la cinétique de recouvrement sera égale à la vitesse de diffusion. Si on se fixe cette limite pour parler de changement de processus, on appellera le temps nécessaire pour y parvenir : temps de relaxation. On écrit donc :

$$k_a C \left[\Gamma_m - 2 C \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] = C \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

C'est-à-dire que :

$$t = \frac{k_a \Gamma_m \left(\frac{\pi t}{D} \right)^{1/2}}{\frac{1}{t} + 2 C} \quad (85)$$

et pour des temps très courts $2 C \ll \frac{1}{t}$

$$t = \frac{D}{k_a^2 \Gamma_m^2 \pi} \quad (86)$$

Expression du recouvrement à partir d'une électrode partiellement recouverte

A - L'équation de diffusion (61) se résout avec une nouvelle condition initiale pour $t(t = 0)$.

$$x=0 \quad C(0,0) = C_1 = \frac{\Gamma_1}{k_e}$$

Les conditions limites sont toujours les mêmes que celles utilisées pour une électrode vierge.

L'intégrale générale de l'équation de FICK (le calcul est donné en annexe 5), est alors :

$$C(x,t) = C - C \left[\frac{\Gamma_1}{k_e} \right] \exp \left[\frac{x}{k_e} + \frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] \quad (87)$$

Pour $x = 0$, on a : $\frac{\Gamma_t}{k_e} = C(0,t)$ et $\frac{\Gamma_e}{k_e} = C$

$$\Gamma_t = \Gamma_e - \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] \quad (88)$$

ou :

$$\Gamma_t = \Gamma_e \left[1 - \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] + \Gamma_1 \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] \right]$$

Cette expression peut être simplifiée comme précédemment :

$$1^\circ - \text{Pour } 10^{-2} < \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} < \frac{(\pi)^{1/2}}{2} \quad (\text{les temps courts})$$

$$\Gamma_t = \Gamma_1 + \frac{2(Dt)^{1/2}}{k_e \pi^{1/2}} : \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \quad (89)$$

pour $t = 0$ on retrouve bien la condition initiale pour $x = 0$: $\Gamma_t = \Gamma_1$.

$$2^\circ - \text{Pour } \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} > 10 \quad (\text{après un temps suffisant})$$

$$\Gamma_t = \Gamma_e - \frac{k_e}{(\pi Dt)^{1/2}} \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \quad (90)$$

pour $t \rightarrow \infty$ on a bien $\Gamma_t \rightarrow \Gamma_e$

Seule l'expression du recouvrement pour des temps courts nous intéressera par la suite, dans le cas de la polarographie à impulsions.

B - Cinétique de recouvrement

La vitesse du recouvrement est donnée à partir de (81)

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = \frac{D^{1/2}}{k_e \pi^{1/2}} t^{-1/2} \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \quad (91)$$

On peut remarquer que cette expression est voisine de celle donnant $\frac{d\Gamma}{dt}$ par simple diffusion ; c'est-à-dire :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2}} C t^{-1/2}$$

en présence de $(\Gamma_1)_{t=0}$ on doit écrire : $\frac{d\Gamma}{dt} = \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left[C - C_1 \right]$

Si l'égalité (92) est respectée :

$$\frac{\Gamma_e - \Gamma_1}{k_e} = C - C_1 \quad (92)$$

La vitesse d'adsorption sera uniquement régulée par la diffusion (c'est le cas puisque $\Gamma_e = k_e C$ et $\Gamma_1 = k_e C_1$)

Mais la relation (91) n'est pas satisfaisante pour $t = 0$ puisque la vitesse devient infinie. Nous avons déjà discuté de ce problème à partir de (77). Comme (77), la relation (91) ne donne l'expression de la vitesse que lorsque celle-ci est dominée par la diffusion.

On va donc combiner les relations (83) et (89) :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C \left[\Gamma_m - \left(\Gamma_1 + \frac{2}{k_e} \cdot \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \right) \right] \quad (93)$$

qui s'écrit, avec (82)

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C \left[\Gamma_m - \Gamma_1 \right] - \frac{2 k_d C}{\Gamma_m} \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (94)$$

Pour $t = 0$, ou à la vitesse initiale :

$$\left[\frac{d\Gamma}{dt} \right]_{t=0} = k_a C (\Gamma_m - \Gamma_1)$$

On peut remarquer que la vitesse initiale sur l'électrode partiellement recouverte est plus faible que celle concernant une électrode vierge. Mais il est possible de calculer le temps au bout duquel une électrode vierge se trouve avec un recouvrement Γ_1 . A l'aide de (74) on a :

$$\Gamma_1 = 2 C \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t_1^{1/2}$$

C - Temps de relaxation

Il est intéressant de connaître le temps de relaxation pour passer en régime de diffusion. En combinant (91) et (94), on a :

$$\left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left[\frac{\Gamma_e - \Gamma_1}{k_e} \right] = k_a C \left[\Gamma_m - \Gamma_1 \right] - \frac{2 k_d C}{\Gamma_m} \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$\text{et : } t = \frac{k_a k_e \left[\frac{\Gamma_m - \Gamma_1}{\Gamma_e - \Gamma_1} \right] \left(\frac{\pi t}{D} \right)^{1/2} C}{\frac{1}{t} + \frac{2 k_d \Gamma_e}{\Gamma_m}} \quad (95)$$

Pour les temps très courts $\frac{1}{t} \gg \frac{2 k_d \Gamma_e}{\Gamma_m}$

$$\text{et : } t = \frac{D(\Gamma_e - \Gamma_1)^2}{k_a^2 k_e^2 C^2 (\Gamma_m - \Gamma_1)^2 \pi} \quad (96)$$

Pour de très faibles recouvrements : $\Gamma_1 \ll \Gamma_e$ et $\Gamma_1 \ll \Gamma_m$ on retrouve bien (86).

M E T H O D O L O G I E

I - LA POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS

Introduction

La polarographie à impulsions a été introduite par BARKER et GARDNER [68] en 1958. En fait elle est l'aboutissement des études et améliorations apportées à la polarographie alternative d'abord et à la polarographie à vague carrée ensuite [76]. Mais la méthode de mesure provient de l'idée de BARKER et JENKINS [69] qui introduisent en 1952 la polarographie à vague carrée ou encore "S.W.P."

Pour augmenter la sensibilité de la polarographie en courant alternatif, BARKER et JENKINS [69] eurent l'idée de surimposer une tension non plus sinusoïdale mais carrée. Effectivement, le condensateur que constitue la couche double peut être chargé et déchargé rapidement pendant que le courant dû à la réaction électrochimique décroît lentement. Dans ces conditions, à l'issue d'un temps très court, lorsqu'on enregistre le courant dû à la tension carrée, on constate que le courant de charge et de décharge de la double couche est faible devant le courant faradaique dû à la réaction électrochimique. C'est ainsi que BARKER et JENKINS [69] n'enregistrent le courant que dans la deuxième partie d'une alternance. L'expression du "courant de pic" est toujours une fonction de la fréquence.

$$I_p = k n^2 S D_o^{1/2} f^{1/2} (\Delta E) C \quad (97)$$

Pratiquement, on obtient les meilleurs résultats pour une fréquence de 225 cycles par seconde. La limite de sensibilité devient alors $4 \cdot 10^{-8}$ mole/litre pour les systèmes réversibles et 10^{-6} mole/litre pour les systèmes irréversibles.

1° - La polarographie à impulsions : Principe

Pour un système oxydo-réducteur réversible, ce n'est plus le courant de charge de la double couche qui limitera la sensibilité du polarographe à tension carrée, ni même le bruit de fond de l'électronique, mais un courant parasite qui naît dans le tube capillaire [68].

Lorsqu'un tube capillaire plonge dans une solution, celle-ci en mouille la partie interne. Il se forme une mince pellicule de solution qui enrobe le mercure qui circule à l'intérieur. Lors d'une impulsion de tension, il apparaît un courant de charge du condensateur formé par la double couche de la gaine cylindrique de solution. Ce courant parasite est difficile à compenser car il varie d'un

capillaire à l'autre et est lié à son "histoire" ; le courant parasite que l'on appelle "réponse du capillaire", décroît plus vite que le courant faradaique produit par le transfert de charge d'un couple oxydo-réducteur réversible. Puisque ces courants parasites capacitifs sont liés à la pulsation de la tension alternative, on peut les réduire par l'utilisation de très basses fréquences. En pratique, il faudrait donc utiliser des fréquences de l'ordre de 5 à 10 cycles par seconde [70], mais techniquement il est apparu plus intéressant d'utiliser des impulsions de potentiel.

On a ainsi pu coupler à chaque goutte une impulsion de tension. Chaque mesure est donc faite sur une électrode vierge, au voisinage de la fin de la vie de la goutte. Les corrections habituelles devenant négligeables, on a pu ainsi penser que l'on possédait le polarographe idéal (LOS et MURRAY [71]). En fait, BRINKMAN et ses collaborateurs [79] [72] [73] [74] [75], qui ont étudié les corrections nécessaires pour les mesures de courant en absolu, indiquent dans quelles conditions on peut éventuellement négliger (mais avec une certaine imprécision), certaines corrections.

PARRY et OSTERYOUNG [77] ont construit chez eux un polarographe à impulsion permettant de faire varier les paramètres de l'impulsion de tension. Ces derniers auteurs ont publié des résultats de cinétique électrochimique intéressants, que nous examinerons plus loin.

PEKER et ses collaborateurs [80] [81] [82], ont présenté les principes et diverses applications de la polarographie à impulsions. Ils ont également obtenu des résultats intéressants par redissolution anodique.

Cette dernière technique a été reprise par CHRISTIAN [83] [84] [85]. D'assez nombreuses publications ont été présentées par ailleurs sur l'analyse à l'aide de la polarographie à impulsions ([86] à [100]).

2° - Mode de mesure

Les impulsions ont une durée de 40 ms et sont produites deux secondes après la chute de la goutte précédente. Il n'y a qu'une impulsion par goutte de mercure. Si toutes les impulsions sont issues du potentiel de départ, on obtient les polarogrammes normaux. Les impulsions ont une amplitude constante de 35 ou 7 mV par exemple, pour le pulse MARK "II" de la SOUTHERN et elles sont superposées à la tension de polarisation qui est linéaire avec le temps. Dans ce cas, on obtient des polarogrammes dérivés.

3° - Composition du courant transitoire résultant [68]

De la même façon qu'en polarographie classique, on enregistre le courant faradaique continu, établi par la composante continue et linéaire de la tension avec le temps.

Un montage composé de filtres permet d'éliminer ce courant et ne laisse passer que les courants transitoires qui apparaissent à la suite de l'impulsion de tension.

Le courant alternatif qui traverse le filtre est formé de deux composantes:

- courant de charge et de décharge de la double couche du début et de la fin de l'impulsion,

- courant faradaïque transitoire provenant de la variation de la cinétique d'électrode.

Seul le courant faradaïque nous intéresse, il faudra donc éliminer le courant capacitif. Au cours du temps, ces deux courants décroissent différemment. Tandis que le courant capacitif décroît selon une loi exponentielle, le courant faradaïque décroît plus lentement.

L'expression du courant de décharge est :

$$I = \frac{\Delta E}{R} \exp \left[\frac{-t}{RC} \right] \quad (98)$$

ΔE est l'amplitude de l'impulsion de tension

R la résistance globale du circuit électrolytique

C la capacité de la double couche qui se charge.

On peut remarquer que pour un temps de charge donné, le courant s'annule d'autant plus vite que la résistance de l'ensemble est faible, et que l'amplitude de tension est petite.

Pour fixer les idées, calculons la résistance limite possible. On suppose que le courant capacitif est négligeable lorsqu'il n'est plus que le centième de la valeur maximale.

$$\frac{\Delta E}{R} = \text{courant capacitif maximal (t = 0)}$$

$$\frac{I_0}{\Delta E} = 10^{-2} = \exp \left[\frac{-t}{RC} \right]$$

$$\text{Log } 10^{-2} = \frac{-t}{RC} = 4,6$$

$$\text{Lorsque } t \approx 5 RC \quad I_0 \ll \frac{\Delta E}{R}$$

$$\text{Si } t = 20 \text{ ms} \quad C = 4 \mu\text{F}$$

on trouve $R = 1\,000 \, \Omega$

Cette valeur limite permet d'utiliser des électrolytes support jusqu'à des concentrations de 10^{-2} M/l, alors qu'en tension carrée on doit utiliser des concentrations de l'ordre de la mole par litre.

En pratique, BARKER [68] mesure le courant moyen obtenu durant les vingt dernières millisecondes de l'impulsion. De cette façon, le courant capacitif est négligeable.

Le courant enregistré correspond au courant faradaïque créé par l'impulsion de tension.

II - CALCUL DE L'EXPRESSION DU COURANT FARADAIQUE TRANSITOIRE EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS INTEGRALE

A - Polarographie à impulsions et corrections

L'impulsion de tension est appliquée une seule fois sur chaque goutte de mercure, lorsque la goutte a presque atteint sa surface maximale.

Dans ces conditions, l'augmentation de surface et le déplacement de la goutte dans la solution sont négligeables pendant les 20 millisecondes de la mesure

du courant. On se trouve donc ramené à considérer une électrode sphérique immobile, à surface constante.

Cette fois encore, le court temps écoulé entre le début de l'impulsion et celui de la mesure nous permet de négliger l'effet de sphéricité de l'électrode et l'effet de déplacement de l'électrode dans la solution. Deux voies nous l'indiquent :

Lorsque le courant décroît avec le temps, les espèces qui réagissent sont contrôlées par la diffusion. La couche de diffusion qui contrôle le temps de transport des espèces augmente dans le temps ; les substances devant la traverser mettront un temps proportionnel à l'épaisseur de celle-ci pour arriver à l'électrode.

Pour des temps de durée raisonnable (il ne faut pas des temps très longs car il se superpose dans ce cas un mouvement de convection naturelle qui limite en fait l'étendue de la couche de diffusion).

$$\delta = (\pi D t)^{1/2} = \frac{C_0 - C}{\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0}} = \text{épaisseur de la couche de diffusion.}$$

Cette relation nous permet de noter que lorsque $\delta \ll d$ (où "d" est le diamètre de la goutte de mercure), on peut assimiler l'épaisseur de diffusion à une couche plane (101).

L'expression du courant sur une électrode sphérique, nous l'avons déjà vu, est (43) :

$$i = n F S D_0^{1/2} C \left[\frac{1}{(\pi t)^{1/2}} + \frac{D_0^{1/2}}{r_0} \right]$$

Lorsque $t \rightarrow 0$, le terme $\frac{1}{(\pi t)^{1/2}} \rightarrow \infty$

donc, si t est suffisamment petit, on a :

$$\frac{D_0^{1/2}}{r_0} \ll \frac{1}{(\pi t)^{1/2}}$$

et on retrouve l'expression du courant pour une électrode plane.

En pratique, pour une petite goutte de 0,2 mm de diamètre, le terme $\frac{1}{r_0}$ est négligeable (à 1% près) jusqu'à $t = 100$ ms. Pour les diamètres plus élevés (1 mm) le terme $\frac{1}{r_0}$ est négligeable jusqu'à une seconde (approximativement).

En résumé, on pourra appliquer en première approximation à la polarographie à impulsions les relations écrites pour le cas des électrodes planes. Les corrections seront discutées plus loin (page 34).

B - Systèmes réversibles et courant en polarographie à impulsions intégrale (polarogrammes normaux)

Le courant, pour un système réversible sera tout simplement :

$$i_2 = \frac{n F S D_o^{1/2} C}{1 + \theta_2 \xi (\pi t)^{1/2}} = \frac{n F S D_o^{1/2} C}{1 + P_2 (\pi t)^{1/2}} \quad (99)$$

le courant i_2 correspond à la tension d'amplitude ΔE_2 (tension d'impulsion).

$$\Delta E_2 = (E_2 - E_1)$$

E_2 : potentiel durant l'impulsion

E_1 : potentiel avant l'impulsion.

Si on choisit E_1 de telle façon que le courant $i_1 = 0$, on peut écrire :

$$\theta_2 = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_2 - E_o) \right]$$

$$\theta_2 \xi = P_2 = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_2 - E_{1/2}) \right]$$

Si $E_2 \gg E_{1/2}$ (E_2 plus négatif que $E_{1/2}$)

$$P_2 \rightarrow 0.$$

On retrouve le courant limite de diffusion instantané :

$$i_d = \frac{n F S D_o^{1/2} C}{(\pi t)^{1/2}} \quad (100)$$

-Expression de la vague polarographique en polarographie à impulsions intégrale :

La courbe obtenue est identique à celle décrite par la polarographie classique. Son expression sera également identique :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{i_d - i}{i} \right] \quad (101)$$

C - Systèmes irréversibles

Lorsque le système est irréversible on retrouve l'équation utilisée en polarographie classique sur l'électrode plane (38) :

$$i = n F S C k_o \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2})$$

$$\text{avec : } Q = \frac{k_o}{D_o^{1/2}} + \frac{k_R}{D_R^{1/2}}$$

k_o et k_R sont des fonctions du potentiel et lorsque $E \ll E^\circ$ on a :

$$k_R \ll k_o \quad \text{et} \quad Q = \frac{k_o}{D_o} \rightarrow \infty$$

$$\text{pour } Qt^{1/2} \gg 10$$

on a vu que :

$$\exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) = \frac{1}{(\pi t)^{1/2} Q} \quad (99 B)$$

$$\text{Soit : } F(Qt^{1/2}) = \frac{1}{k_o} \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2}$$

Le courant prend alors la valeur limite connue (100) :

$$i_d = n F S C \left[\frac{D_0}{\pi t} \right]^{1/2}$$

De la même façon qu'en polarographie classique et en combinant les relations de courant pour les extrêmes : $Qt^{1/2} > 10$ ou $Qt^{1/2} < 0,01$, on trouve l'expression approchée de la vague en polarographie à impulsions intégrale en présence d'un système irréversible.

$$E = E \frac{1}{2} + \frac{RT}{\alpha n F} \text{Log} \left[\frac{i_d - i}{i} \right] \quad (102)$$

équation de KOUTECKY [23]

Cette expression étant vue précédemment, la relation de KOUTECKY s'applique lorsque l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\frac{\exp \left[\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT} \right]}{\left[\frac{\pi t}{D_0} \right]^{1/2} k_0} \gg 1$$

-Intérêt des courbes polarographiques intégrales

Ces courbes présentent surtout un intérêt dans l'étude de cinétique chimique ou de cinétique électrochimique.

La concentration limite de ce mode de mesure est voisine de 10^{-7} mole par litre. Ces polarogrammes ne présentent donc qu'un intérêt limité pour l'analyse chimique, compte tenu des possibilités des polarogrammes dérivés.

D - Importance des diverses corrections sur le courant de diffusion [72]

On a précisé plus haut que l'on pouvait, en première approximation, négliger toutes les corrections et ne considérer que l'expression du courant de diffusion sur l'électrode plane, immobile, infinie.

En fait, on a affaire à une électrode sphérique en expansion de surface, se déplaçant dans l'électrolyte et pendant au bout d'un capillaire. Lorsqu'on veut cerner l'expression du courant sur une telle électrode, il est nécessaire d'évaluer les diverses corrections nécessaires par rapport au modèle très simplifié de l'électrode plane, fixe, infinie.

Calcul du courant de diffusion instantané

a) - Pour une électrode plane, sans déplacement dans l'électrolyte mais de surface évolutive dans le temps.

Le courant de diffusion est donné par :

$$i_d = n F S D \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (103)$$

La surface d'une électrode sphérique s'écrit :

$$S = 4 \pi R^2 = k \left[\frac{m t}{\rho} \right]^{2/3}$$

pour le mercure, on a précisément à 25°C

$$S = 0,85 \text{ m}^{2/3} t^{2/3}$$

Pour un flux de mercure constant, on peut regrouper les termes dans une constante fixe

$$\Omega = \left(\frac{3 \text{ m}}{4 \pi d} \right)^{1/3} \text{ et } S = 4 \pi \Omega^2 t^{2/3} \quad (104)$$

$$\text{avec } \tau = \frac{\Delta t}{t_0} \quad (104 \text{ B})$$

t_0 : temps de départ de l'impulsion de tension pris par rapport à la connaissance de la goutte.

Δt : durée totale de l'impulsion de tension.

Le gradient de concentration est relié au temps par l'équation de FICK (61) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]$$

Les conditions aux limites sont :

$t = 0$	$x > 0$	$C = C_s$	$C(x,t) = C(\infty, t)$
$t > 0$	$x \rightarrow \infty$	$C = C_s$	$C(x,t) = C(\infty, t)$
$t > 0$	$x = 0$	$C = 0$	$C(x,t) = 0$

En dérivant la solution trouvée ax = 0, on obtient le gradient de concentration à l'électrode, qui s'écrit donc :

$$\left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C}{(\pi D t)^{1/2}} \quad (105)$$

Soit dans notre cas :

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C}{(\pi D \Delta t)^{1/2}} = \frac{C}{(\pi D \tau t_0)^{1/2}} \quad (106)$$

La surface s'exprime à la fin de l'impulsion :

$$S = 4 \pi \Omega^2 (t_0 + \Delta t)^{2/3} = 4 \pi \Omega^2 t_0^{2/3} (1 + \tau)^{2/3} \quad (107)$$

Le courant de diffusion instantané après Δt est :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} t_0^{1/6} C \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau^{1/2}} \quad (108)$$

b). - Pour une électrode sphérique, fixe, mais en expansion de surface [25] :

La deuxième loi de FICK en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (42)$$

Les conditions aux limites sont :

Pour $t = 0$	$r > r_0$	on a	$C(x,t) = C_s$
pour $t > 0$	$r \rightarrow \infty$		$C(x,t) = C_s$
	$r = r_0$		$C(x,t) = 0$

On obtient la solution :

$$C(r,t) = C_s \frac{r_0}{r} \frac{2}{\pi^{1/2}} \operatorname{erfc} \left[\frac{r - r_0}{2 (Dt)^{1/2}} \right] + C_s \left[1 - \frac{r_0}{r} \right] \quad (109)$$

Le gradient de concentration à l'électrode donne l'équation (43) :

$$\left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r=r_0} = C \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad (43)$$

En combinant $r_0 = \Omega t_0^{1/2} (1 + \tau)^{1/3}$ avec (47) et (107) on obtient le courant de diffusion instantané :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_0^{1/6} \left[\frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau^{1/2}} + \frac{(\pi D)^{1/2} t_0^{1/6} (1 + \tau)^{1/3}}{\Omega} \right] \quad (110)$$

c) - Pour une électrode plane, en expansion de surface et se déplaçant dans l'électrolyte :

C'est l'hypothèse d'ILKOVIC [25] [102] [24]. Le déplacement de l'électrode dans l'électrolyte crée un apport de matière supplémentaire par convection dont on peut évaluer la vitesse :

$$v = + \frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{conv.}} = - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{diff.}} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{conv.}}$$

La deuxième loi de FICK s'écrit donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Si l'on considère qu'en se déplaçant la goutte repousse un volume constant d'électrolyte, on peut évaluer la variation de l'épaisseur de cette couronne en fonction du temps; sachant que le liquide est incompressible.

On peut donc écrire que le volume considéré reste constant :

$$\frac{dV}{dt} = 0 = S \frac{dx}{dt} + x \frac{dS}{dt}$$

et finalement avec $S = k t$

$$\frac{dx}{dt} = v = - \frac{2}{3} \frac{x}{t}$$

L'équation de diffusion est donc, dans ce cas :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (44)$$

ILKOVIC, qui a résolu cette équation en 1934 [24] donne l'expression du gradient de concentration à l'électrode :

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_s - C_0}{\left(\frac{3}{7} \pi Dt \right)^{1/2}} \quad (111)$$

Cette expression n'est plus utilisable en polarographie à impulsion.

En effet, l'impulsion de tension produisant $\frac{\partial C}{\partial t}$ n'a pas la même origine que $\frac{2}{3} \cdot \frac{x}{t} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$ dont le temps de départ est celui de la naissance de la goutte.

Il est nécessaire d'introduire des changements de variables de façon à former une équation homogène. REINERT [103] puis DELAHAY et ses collaborateurs [104] ont donné la solution suivante :

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erf} \left[\frac{x(t_0 + \Delta t)^{2/3}}{2 \left[D \frac{3}{7} \left(t_0 + \Delta t \right)^{7/3} - t_0^{7/3} \right]^{1/2}} \right] \quad (112)$$

Le gradient de concentration, en introduisant $\tau = \frac{\Delta t}{t_0}$ est alors :

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{C_s}{(\pi D t_0)^{1/2}} \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\left(\frac{7}{3} \right)^{1/2} \left[(1 + \tau)^{7/3} - 1 \right]^{1/2}} \quad (113)$$

En couplant l'expression du courant (103) avec celle de la surface (107) on a le courant de diffusion instantané :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F \left(\frac{7}{3} \pi D \right)^{1/2} C t_0^{1/6} \frac{(1 + \tau)^{4/3}}{\left[(1 + \tau)^{7/3} - 1 \right]^{1/2}} \quad (114)$$

Cette dernière expression peut être simplifiée si $\tau < 1$ et finalement le courant de diffusion peut s'écrire :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_0^{1/6} \frac{1 + \tau}{\tau^{1/2}} \quad (115)$$

Pour mettre en évidence la correction introduite par le déplacement de l'électrode dans l'électrolyte, on peut écrire (115) de façon à faire ressortir (108)

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_0^{1/6} \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau^{1/2}} \left[1 + \tau \right]^{1/3}$$

Le terme écrit entre crochets représente la correction apportée par le déplacement de l'électrode. Après simplification, on peut écrire :

$$i_d \text{ corr. dépl.} = i_d \left[1 + \frac{\tau}{3} \right] \quad (116)$$

On peut remarquer que, pour des durées d'impulsion de l'ordre de 40 ms, la correction est voisine de 0,7 %.

d) - Pour une électrode sphérique, en expansion de surface, et se déplaçant dans l'électrolyte :

Approche de LINGANE et LOVERIDGE [27] :

Le calcul approché est réalisé à partir de l'hypothèse simplificatrice précisant que l'on peut affecter la correction sphérique à l'expression du courant obtenu sur une électrode plane en expansion de surface et se déplaçant dans le liquide. Cette approche a été appliquée à la polarographie à impulsions par BRINKMANN et LOS [73].

On doit donc appliquer la correction sphérique précédemment calculée.
Le terme provient de (110) et s'écrit :

$$4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_o^{1/6} \left[\frac{(\pi D)^{1/2} t_o^{1/6} (1 + \tau)^{1/3}}{\Omega} \right]$$

Le courant de diffusion corrigé sera donc :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_o^{1/6} \left[\frac{1 + \tau}{\tau^{1/2}} + \frac{(\pi D)^{1/2} t_o^{1/6} (1 + \tau)^{1/3}}{\Omega} \right] \quad (117)$$

L'approche de KOUTECKY

Le calcul exact a été donné par KOUTECKY [28] en utilisant des paramètres sans dimensions. Le calcul a été repris par BRINKMANN [72] pour la polarographie à impulsions.

Les termes de correction y sont complètement développés :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} C t_o^{1/6} \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau^{1/2}} \left[1 + \frac{\tau}{3} - \frac{11}{54} \tau^2 + \frac{10}{81} \tau^3 \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{7\pi}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{12 D}{7 \Omega^2} \right]^{1/2} (t_o \tau)^{1/6} \tau^{-1/6} \left[\tau^{1/2} - \frac{\tau^{3/2}}{3} + \frac{17}{144} \tau^{5/2} + \dots \right] \right] \quad (118)$$

L'erreur introduite par l'approche de LINGANE et LOVERIDGE [27] ne s'applique qu'au terme de correction sphérique et par l'application d'un terme égal à :

$$1 - \frac{5}{48} \tau^2$$

ce qui correspond à une erreur inférieure à 1% dès que τ est inférieur à 0,3. Comme cette erreur ne s'applique qu'à la correction sphérique, on peut dire qu'elle ne s'applique pas à l'expression du courant et de ce fait l'approche de LINGANE est amplement suffisante.

Remarque sur toutes les corrections :

Un calcul simple montre qu'en utilisant un appareil du type SOUTHERN ou MELABS, les termes de correction peuvent être, moyennant une petite imprécision, négligés.

En effet, en prenant $m = 10^{-3}$ mg/s :

$$\tau = 40 \text{ ms} \quad t_o = 2 \text{ s.}$$

Le terme de correction de déplacement est de l'ordre de 0,7 %, et celui de correction sphérique est de l'ordre de 4%.

E - Pour une électrode sphérique en expansion et en déplacement, avec effet de protection du capillaire

A la suite de MATSUDA [105] , puis de MARKOWITZ et ELVING [106] , BRINKMANN [25] a entrepris de calculer l'effet de protection du capillaire sur le courant de diffusion en polarographie à impulsion.

L'expression du courant en coordonnée sphérique est :

$$i_d = n F S \frac{d}{dt} \left[\int_{r_0}^{r_0 - \delta} \int_0^{2\pi} \int_{\cos^{-1}(\frac{r_0}{r})}^{\pi} (C_s - C) r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi dr \right] \quad (119)$$

L'équation complète de diffusion est ainsi donnée :

$$i_d = 7,06 \cdot 10^4 n D^{1/2} C m^{2/3} t_o^{1/6} \frac{(1 + \tau)^{4/3}}{[(1 + \tau)^{7/3} - 1]^{1/2}} \times \left[1 + 4,46 D^{1/2} m^{-1/3} t_o^{1/6} \frac{[(1 + \tau)^{7/3} - 1]^{1/2}}{(1 + \tau)} \left[\frac{5}{7} - \frac{3}{14} (1 + \tau)^{-7/3} \right] \right]$$

Dans ce cas; le terme complexe de correction sphérique apporte une correction de l'ordre de 2% pour les appareils déjà cités. En effet, la correction de protection de capillaire qui n'intervient que sur le terme de correction sphérique tend à diminuer cette correction d'une valeur moitié.

En pratique, dans de nombreuses études, on pourra négliger le terme de correction, lorsqu'on utilise les appareils commerciaux ayant des temps d'impulsion inférieurs à 50 ms.

Dans ce cas, on utilisera donc la formule (108) :

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} t_o^{1/6} C \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau^{1/2}} \quad (108)$$

Calcul du courant de diffusion moyen mesuré :

Le courant de diffusion moyen sera donné par :

$$\bar{I}_d = \frac{n F D^{1/2} \bar{S} C}{\pi^{1/2} (t_1 - t'_1)} \int_{t'_1 - t_o}^{t_1 - t_o} \frac{dt}{t^{1/2}} \quad (121)$$

On obtient :

$$\bar{I}_d = n F \bar{S} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{C}{t_o^{1/2} (1 + \tau') \tau'^{1/2}} \quad (122)$$

$$\text{avec : } \bar{S} = \frac{4 \pi \Omega^2}{t_1 - t'_1} \int_{t'_1}^{t_1} t^{2/3} dt \quad (123)$$

On obtient :

$$\bar{S} = 4 \pi \Omega^2 t_o^{2/3} (1 + \tau)^{2/3} \quad (107)$$

On peut remarquer que la variation de surface entre t'_1 et t_1 est négligeable si $(\tau \ll 1)$ puisqu'on trouve la même expression que (107).

En combinant (107) et (122), on obtient le courant moyen mesuré en polarographie à impulsions.

$$i_d = 4 \Omega^2 n F (\pi D)^{1/2} t_o^{1/6} C \frac{(1 + \tau)^{2/3}}{\tau'^{1/2} (1 + \tau')} \quad (124)$$

avec les notations : $\tau = \frac{\Delta t}{t_o}$ $\tau' = \frac{\Delta t'}{t_o}$

Soit :

$$\tau = \frac{t_1 - t_0}{t_0}, \quad \tau' = \frac{t'_1 - t_0}{t_0} \quad \text{et} \quad \tau'' = \frac{t_1 - t'_1}{t'_1} = \frac{t_1 - t'_1}{t_0 (1 + \tau')}$$

t_0 = temps de départ de l'impulsion de tension

t'_1 = temps de départ de la mesure de courant

t_1 = temps d'arrêt de l'impulsion et de la mesure.

III - CALCUL DU COURANT FARADAIQUE TRANSITOIRE EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS DERIVEE

1 - Systèmes réversibles

A - Variation du flux de substance sous l'influence d'une impulsion de tension

A l'aide de la relation de HEYROVSKY, nous allons relier la concentration de la solution au niveau de l'électrode avec le potentiel de celle-ci :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{i_d - i}{i} \right] \quad (\text{relation de HEYROVSKY}) \quad (101)$$

$$\text{Or :} \quad i_d = kC \quad \text{et} \quad i = k(C - C^\circ)$$

$$\text{et :} \quad E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{C^\circ}{C - C^\circ} \right] \quad (126)$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{C^\circ}{C - C^\circ} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right] = P \quad (127)$$

$$C^\circ = C \frac{P}{1 + P}$$

La dérivée de cette relation donne :

$$\frac{dC^\circ}{dE} = \frac{nF}{RT} C \frac{P}{(1 + P)^2}$$

Lorsque l'électrode est le siège d'une impulsion de tension suffisamment faible, la variation de concentration à l'électrode sera :

$$\Delta C^\circ = \frac{nF}{RT} C \frac{P}{(1 + P)^2} \Delta E \quad (128)$$

Si ΔE n'est pas suffisamment petit, on compense en corrigeant l'expression de P par :

$$P = \exp \left[\frac{nF}{RT} \left(E + \frac{\Delta E}{2} - E_{1/2} \right) \right] \quad (129)$$

où $\left(E + \frac{\Delta E}{2} \right)$ correspond à la valeur moyenne du potentiel entre celui-ci avant et durant l'impulsion.

A la variation de concentration correspond un certain flux de matière au niveau de l'électrode.

$$D_o \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \left[\frac{\Delta C^o}{(\pi D t)^{1/2}} \right] D_o \quad (130)$$

B - Expression du courant instantané

Le courant résultant de la variation de flux de substance est alors :

$$i = n F S D_o^{1/2} \frac{\Delta C^o}{(\pi t)^{1/2}}$$

Soit :

$$i = \frac{n^2 F^2 S}{RT} \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2} C \frac{P}{(1 + P)^2} \Delta E \quad (131)$$

Cette expression présente un maximum pour $P = 1$, c'est-à-dire :

$$E = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Dans ce cas, le courant de pic qui est proportionnel à la concentration s'écrit :

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 RT} S C \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2} \Delta E \quad (132)$$

D_o en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, t en s, C en mole / cm^{-3} , ΔE en volts, S en cm^2 , i en A.

On voit déjà l'intérêt d'utiliser des amplitudes d'impulsions suffisamment grandes, toutefois il faut $\Delta E \ll RT/nF$ car il ne faut pas que l'impulsion enjambe la vague sinon aucun pic n'apparaîtra et plus ΔE est petit, meilleure sera la résolution.

On peut également remarquer qu'un milieu faisant intervenir une réaction échangeant un maximum d'électrons sera appréciable puisque le courant de pic est proportionnel au carré du nombre d'électrons. Le temps moyen de la mesure n'a pas intérêt à être trop augmenté, sauf si l'on doit travailler dans les milieux fortement résistants.

En pratique, le polarographe à impulsions de la SOUTHERN a les caractéristiques suivantes :

$\Delta E = 7 \text{ mV}$ et 35 mV ,

$t_m = 29 \text{ ms}$ (40 ms d'impulsion totale, 20 ms servant à la mesure).

2 - Systèmes irréversibles

Dans ce cas, BARKER a proposé deux relations :

a) - Systèmes faiblement réversibles

Le transport de masse ne contrôle pas entièrement le courant, mais la réaction est suffisamment réversible durant le temps de la mesure pour que la relation de NERNST puisse contrôler le potentiel.

b) - Systèmes totalement irréversibles

Le transfert électronique contrôle principalement la cinétique de décharge, la distribution de la concentration des espèces au niveau de l'électrode sera contrôlée à la fois par le transfert de charge et le transport de masse.

A - Systèmes faiblement réversibles

Dans ce cas, on doit tenir compte de la réaction inverse qui n'est pas négligeable.

Le courant est : (en l'absence d'impulsion de tension)

$$i = n F S (C_O^\circ k_O - C_R^\circ k_R) \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) \quad (38)$$

C_O° et C_R° concentration en oxydant et réducteur à l'électrode

$$k_O = k_O^\circ \theta^{-\alpha E}$$

$$\text{avec } \theta = \exp\left(\frac{nF}{RT}\right)$$

$$k_R = k_R^\circ \theta^{(1-\alpha)E}$$

$$i = n F S \left[C_O^\circ k_O^\circ \theta^{-\alpha E} - C_R^\circ k_R^\circ \theta^{(1-\alpha)E} \right] F(\chi)$$

$$\text{avec : } F(\chi) = \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) \quad (73)$$

A l'équilibre, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales et le transport de masse n'intervient pas. On a :

$$C_O^\circ k_O^\circ \theta^{-\alpha E_e} = C_R^\circ k_R^\circ \theta^{(1-\alpha)E_e}$$

$$\text{et : } E_e = \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \left[\frac{k_O^\circ}{k_R^\circ} \right] + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \left[\frac{C_O^\circ}{C_R^\circ} \right]$$

$$\text{où : } E_O = \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \left[\frac{k_O^\circ}{k_R^\circ} \right] \quad (133)$$

Si $C_O^\circ = C_R^\circ$ (au voisinage de $E_{1/2}$), on a : $E_e = E_O$

$$\text{Si } D_O = D_R \quad E_e = E_O = E_{1/2}$$

De l'équation à l'équilibre, on tire la relation entre les concentrations:

$$C_R^\circ k_R^\circ = C_O^\circ k_O^\circ \theta^{-E_O}$$

$$\text{et, } i = n F S C_O^\circ k_O^\circ \left[\theta^{-\alpha E} - \theta^{-E_O} \cdot \theta^{(1-\alpha)E} \right] F(\chi) \quad (134)$$

Si $E = E_O + \Delta E$ (ΔE = impulsion de tension).

Selon l'amplitude de ΔE autour de E_O , on pourra couvrir le domaine de potentiel où se produit la vague.

Le courant dû à l'impulsion de tension est :

$$i = n F S C_O^\circ k_O^\circ \left[\theta^{-\alpha(E_O + \Delta E)} - \theta^{-E_O} \cdot \theta^{(1-\alpha)(E_O + \Delta E)} \right] F(\chi)$$

$$i = n F S C_O^\circ k_O^\circ \left[\theta^{-\alpha E_O} (\theta^{-\alpha \Delta E} - \theta^{(1-\alpha) \Delta E}) \right] F(\chi)$$

$$\text{si : } k_e = k_O^\circ \theta^{-\alpha E_O} \quad (\text{pour } C_O^\circ = C_R^\circ)$$

et si $E \ll \frac{RT}{nF}$, on peut développer l'exponentielle en série et ne conserver que les deux premiers termes. On obtient :

$$i = - \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E C_o^\circ k_e F(\chi) \quad (135)$$

Lorsque le système oxydo-réducteur suit la loi de NERNST, il est possible d'utiliser la relation de HEYROVSKY (126)

$$\left[\frac{C_o^\circ}{C^\circ - C_o^\circ} \right] \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right] = P$$

$$\text{d'où : } C_o^\circ = \frac{C^\circ P}{1 + P}$$

Le courant s'exprime donc par (136) relation introduite par BARKER [68].

$$i = - \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E C^\circ \frac{P}{1 + P} k_e \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) \quad (136)$$

$$i = - \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E C^\circ \frac{P}{1 + P} k_e \exp(h^2 D_o t) \operatorname{erfc}[h(D_o t)^{1/2}] \quad (137)$$

$$\text{où : } h = \frac{(1 + P) k_e}{D_o} \quad \text{et } k_e \text{ la constante de vitesse du système.}$$

Les propriétés de la fonction $F(\lambda) = \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda)$ (99 B) nous permettent de donner l'expression du courant :

pour $h(D_o t)^{1/2} > 10$

$$i = - \frac{n^2 F^2}{RT} S (\Delta E) C^\circ \frac{P}{1 + P} k_e \frac{1}{(\pi)^{1/2} h(D_o t)^{1/2}} \quad (138)$$

et en remplaçant h par sa valeur, on obtient :

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} S \Delta E C^\circ \frac{P}{(1 + P)^2} \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2} \quad (131)$$

La conclusion est immédiate. Si $h(D_o t)^{1/2} > 10$, le système peut être considéré comme polarographiquement réversible.

$$\text{Or : } \frac{(1 + P) k_e t^{1/2}}{D_o^{1/2}} = 10 \quad (\text{cas limite})$$

$$\text{Si } t = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s} \quad \text{et} \quad D_o = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{d'où : } (1 + P) k_e = 0,2.$$

Pour $P = 1$, c'est-à-dire pour l'expression du courant de pic :

$$E = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

$$\text{on a : } k_e = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$$

Toutes les réactions dont la constante de vitesse est plus grande que $0,1 \text{ cm s}^{-1}$ auront l'expression du courant de pic d'un système réversible (132).

La limite inférieure correspond à une valeur de constante telle qu'après les 20 ms de l'impulsion de tension, la relation de NERNST ne contrôle plus le

rapport des concentrations au niveau de l'électrode.

B - Systèmes totalement irréversibles [107]

On néglige la réaction inverse et, le courant, en l'absence d'impulsion, s'écrit :

$$i = n F S C_o^o k_o \exp \left[\frac{k_o^2 t}{D_o} \right] \operatorname{erfc} \left[k_o \left[\frac{t}{D_o} \right]^{1/2} \right] \quad (139)$$

Nous allons chercher la variation de la constante de vitesse, sous l'influence de la variation de tension.

L'expression de la constante de vitesse en fonction du potentiel permet d'obtenir la dérivée :

$$k_o = k_o^o \exp \left[\frac{-\alpha n F E}{R T} \right] \quad \text{et} \quad \frac{dk_o}{dE} = \left[\frac{-\alpha n F}{R T} \right] k_o$$

Pour une impulsion de tension ΔE suffisamment petite, on a :

$$\Delta k_o = \left[\frac{-\alpha n F k_o^o}{R T} \right] \Delta E$$

Le courant enregistré est alors :

$$i = - \frac{\alpha n^2 F^2}{R T} S C_o^o k_o \Delta E \exp \left[\frac{k_o^2 t}{D_o} \right] \operatorname{erfc} \left[k_o \left[\frac{t}{D_o} \right]^{1/2} \right] \quad (140)$$

Cette valeur a été calculée dans la partie théorique et correspond à : (pour C_o^o)

$$C_o(x,t) = C + \frac{C k_o^o}{(D_o)^{1/2} Q} \left[\exp \left[\frac{Q t}{(D_o)^{1/2}} + t Q^2 \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} + Q t^{1/2} \right] - \left[\operatorname{erfc} \frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} \right] \right]$$

Pour $x = 0$, on a :

$$C_o^o = C + C \frac{k_o^o}{(D_o)^{1/2} Q} \left[\exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) - 1 \right]$$

$$Q = \frac{k_o^o}{(D_o)^{1/2}}$$

$$C_o^o = C \exp \left[\frac{k_o^2 t}{D_o} \right] \operatorname{erfc} \left[k_o \left[\frac{t}{D_o} \right]^{1/2} \right]$$

Le courant s'exprime donc :

$$i = \frac{-\alpha n^2 F^2}{R T} S C k_o \Delta E \left[\exp \left[\frac{k_o^2 t}{D_o} \right] \operatorname{erfc} \left[k_o \left[\frac{t}{D_o} \right]^{1/2} \right] \right]^2 \quad (141)$$

IV - EXPRESSION DU COURANT EN POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS DERIVEE AVEC ADSORPTION

Si l'on exprime le courant pour de faibles recouvrements avec l'isotherme de LANGMUIR linéarisée :

$$i = n F S K \cdot \frac{\Gamma_t}{k_e} \quad (142)$$

k_e : constante de l'isotherme d'adsorption.

avec $K = \tau \frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{\overline{\Delta G}^X}{RT} \right]$ constante de vitesse électrochimique

et :

τ : coefficient de transmission voisin de 1

k : constante de BOLZTMANN

h : constante de PLANCK

$\overline{\Delta G}^X$: enthalpie libre électrochimique d'activation

$\Gamma_t = k_e C(0,t)$.

$$\text{Or :} \quad \Gamma_t = \Gamma_1 + 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{\Gamma_e - \Gamma_1}{k_e} \right] \quad (89)$$

Par ailleurs, si autour de la concentration C_1 correspondant au recouvrement Γ_1 le couple oxydo-réducteur obéit à la loi de NERNST, on peut écrire :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{C_1}{C - C_1} \right] \quad (126')$$

$$\frac{C_1}{C - C_1} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right] = P$$

$$\text{d'où :} \quad C_1 = C \frac{P}{1 + P} = \frac{\Gamma_1}{k_e} \quad (127')$$

$$\frac{d\Gamma_1}{dE} = k_e \frac{nF}{RT} C \frac{P}{(1 + P)^2} \quad (128')$$

et finalement

$$\frac{d\Gamma_t}{dE} = \frac{d\Gamma_1}{dE} \left[1 - \frac{2}{k_e} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (143)$$

puis, avec (128')

$$\frac{d\Gamma_t}{dE} = \frac{k_e n F}{R T} C \frac{P}{(1 + P)^2} \left[1 - \frac{2}{k_e} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (144)$$

Le courant dérivé devient :

$$\frac{di}{dE} = \frac{n F S K}{k_e} \frac{d\Gamma_t}{dE}$$

$$\text{Soit :} \quad \Delta i = \frac{n^2 F^2 K C S}{R T} \frac{P}{(1 + P)^2} \Delta E \left[1 - \frac{2}{k_e} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (145)$$

Pour $P = 1$, on obtient le courant de pic :

$$\Delta i_p = \frac{n^2 F^2 K C S}{4 R T} \Delta E \left[1 - \frac{2}{k_e} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (146)$$

Valeurs critiques des termes d'adsorption de cinétique ou de temps de relaxation

On peut écrire la relation qui lie le temps aux constantes d'adsorption et de cinétique. Le temps de relaxation est obtenu en écrivant que le courant de pic avec adsorption est identique à celui d'une réaction simplement contrôlée par la diffusion :

$$\frac{n^2 F^2 S K C}{4 R T} \left[1 - \frac{2}{k_e} \cdot \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \Delta E = \frac{n^2 F^2 S C}{4 R T} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \Delta E$$

et l'on a :

$$\frac{k_e}{K} = \frac{2 (Dt)^{1/2}}{K (\pi t)^{1/2} - D^{1/2}} \quad (147)$$

Si l'on se fixe le paramètre temps, l'expression du courant de pic indique que celui-ci sera d'autant plus important que les termes de cinétique électrochimique et d'adsorption sont plus élevés. En pratique, on devra donc chercher des systèmes redox très adsorbables et aussi rapides que possible.

Pour $Kt \ll D^{1/2}$ cas des temps courts ou des cinétiques lentes, on a :

$$t = \frac{k_e^2}{4 K} \quad (148)$$

V - PERFORMANCES, RESULTATS ET EXTENSIONS POSSIBLES

1 - Résultats obtenus avec le polarographe à impulsions (Modèle MK.II de la SOUTHERN anc C°)

A - Sensibilité

- Comparaison avec le polarographe à vague carrée -

Pour les systèmes réversibles, le polarographe à impulsions est deux fois plus sensible que le polarographe à tension carrée.

BARKER a étudié les deux appareils et pour les systèmes irréversibles, l'auteur compare les résultats obtenus par les deux méthodes et donne la relation suivante entre $\Delta i(\max)$ pour les systèmes réversibles et irréversibles.

$$\left[\frac{\Delta i \text{ Irrév.}}{\Delta i \text{ Rév.}} \right]_{\text{impulsions}} = 3,5 \left[\frac{\Delta i \text{ Irrév.}}{\Delta i \text{ Rév.}} \right]_{\text{tension carrée}}$$

- Limite de sensibilité -

Le constructeur donne la limite suivante : 10^{-8} mole par litre pour les systèmes réversibles. En fait, quelques éléments seulement sont mesurables à cette concentration (cadmium et plomb par exemple), d'autres, appartenant à des systèmes plus ou moins réversibles seront mesurables pour 4 à $5 \cdot 10^{-8}$ mole par litre, tels

que cuivre, indium. En fait, le $E_{1/2}$ d'un élément ne sera pas étranger à la limite de sensibilité, car l'électrolyte indifférent présente un polarogramme en forme de berceau dont les deux branches montantes représentent l'oxydation ou la réduction de l'électrolyte ou du solvant.

Ces deux branches ascendantes croissent selon une allure du type exponentiel et seuls les éléments dont le $E_{1/2}$ se situe au fond du berceau ou au voisinage du fond, pourront être mesurés convenablement pour des concentrations voisines de 10^{-8} mole par litre, si le système auquel ils appartiennent est rapide. Les éléments se déchargeant à des potentiels placés très loin du fond du berceau sur la ligne de basse ascendante, ne pourront pas être déterminés avec une aussi bonne précision.

En pratique, on pourra, par un choix judicieux, soit trouver un milieu dans lequel le système intéressé sera rapide, soit un milieu dont le fond du berceau se trouvera plus près de $E_{1/2}$ du système, soit encore les deux à la fois, pour disposer ainsi de la meilleure sensibilité.

B - Pouvoir de résolution de l'appareil et interférences

Deux termes fondamentaux interviennent : l'écart entre les potentiels de demi-vague et le rapport des concentrations.

La réversibilité des systèmes en présence et le nombre d'électrons intervenant dans leur décharge sont également importants. En effet, les systèmes irréversibles ont des pics étalés dans un domaine de potentiel plus ou moins grand et, de ce fait, empiètent sur les polarogrammes voisins.

Ainsi, pour deux systèmes réversibles dont les potentiels de pic sont voisins de 200 millivolts, la limite qui permet encore une mesure de la concentration la plus faible est atteinte pour un rapport de concentration de 10 000.

Le pouvoir de résolution de l'appareil pour deux systèmes réversibles et de même concentration est voisin de 40 millivolts lorsqu'on utilise une amplitude d'impulsion de 7 millivolts.

C - Effet de l'ensemble électrode-électrolyte sur les performances de l'appareil

Cette fois les limitations sont apportées par :

- a) - Réponse du capillaire
- b) - Réversibilité des systèmes
- c) - Ecart de potentiel entre deux systèmes, emplacement de la courbe de réduction du système.

a) - La réponse du capillaire est fonction de l'histoire antérieure du capillaire, la propreté doit être particulièrement soignée et la présence de composés organiques peut perturber le polarogramme.

En pratique, le courant de réponse du capillaire décroît selon l'expression approchée $i = t^{-n}$ avec, $n > 1/2$, il décroît moins vite que le courant capacitif, mais par contre durant les 40 ms de l'impulsion, le rapport $\frac{\text{courant faradaïque}}{\text{courant capillaire}}$ croît avec le temps. Ainsi, pendant les 20 ms de la mesure, la composante due au courant de réponse du capillaire est très faible. Il n'en est pas ainsi en polarographie à vague, carrée où le temps d'attente n'est que de 2 ms. Par ailleurs, ce

courant capillaire croît avec la tension de l'impulsion et il ne suit pas la décroissance du courant de charge de la double couche. En effet, le film qui mouille la paroi interne du capillaire a une épaisseur décroissante lorsqu'on s'éloigne de l'extrémité du capillaire, sa résistance est élevée devant celle de la solution, la constante de temps du circuit donnant le courant de réponse crée un certain retard par rapport au courant de charge de la double couche. Il est clair qu'en polarographie à impulsion intégrale ce courant parasite (comme le courant de charge d'ailleurs) deviendra de plus en plus important avec l'amplitude de tension croissante et limitera ce mode de mesure.

b) - La réversibilité des systèmes est une fonction de la nature du milieu. Certains milieux peuvent rendre une réaction pratiquement irréversible, d'autres permettent des transformations rapides.

Nous citerons par exemple les constantes de vitesse pour différents systèmes et des milieux variés [25] .

Système	Milieu	Constante de vitesse en cm s^{-1}
$\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$	H Cl 1 N	3 (20 à 26 °C)
	$\text{H}_2 \text{SO}_4$ 1 N	$2 \cdot 10^{-3}$
	HClO_4 1 N	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$	K Cl 1 M	3
	H Cl 0,5 M	0.2
	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0,5 M	$3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$	NaNO_3 0,1 M	$5 \cdot 10^{-2}$
	K Cl 1 M	$4 \cdot 10^{-3}$
	Na OH 1 M	$8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}$	NaClO_4 1 M	$k > 0,1 \text{ cm s}^{-1}$
	KNO_3 1 M	
	K Cl 1 M	

Le choix d'un milieu convenable intervient également sur la séparation de deux éléments voisins sur un polarogramme. On a intérêt à trouver un milieu complexant qui permette de les séparer tout en gardant la meilleure réversibilité possible.

Les milieux les plus favorables pour les espèces suivantes sont : [80]

Co → Cl NH ₄ /NH ₃	Cd → K Cl
Ni → Pyridine/pyridinium	Zn → Na NO ₃
Pb → K Cl	K Cl, NO ₃ K
In → K Cl	Ti → Na ClO ₄

Mais lorsqu'il s'agit de séparer deux éléments présents sur un même polarogramme, les milieux sont les suivants :

Zn - Co	→	K Cl M (Zn réversible)
Zn - Ni	→	pyridine (Ni et Zn réversibles)
In - Cd	→	Na OH
Pb - Tl	→	Milieu acétique (pH = 7) (Pb et Tl peu réversibles).

c) - Lorsqu'on envisage l'emplacement du pic dans le domaine de potentiel, pour l'électrolyte, le potentiel du pic est important. En effet, le polarogramme de l'électrolyte support fait un berceau et seuls les pics au fond du berceau pourront bénéficier de la meilleure précision, ceux situés sur les branches ascendantes étant étirés et rejetés vers le haut du polarogramme.

Le milieu permet d'améliorer la position d'un élément puisque le fond du berceau correspondant au potentiel de charge nulle de l'électrode dans l'électrolyte considéré. Ce potentiel de charge nulle varie avec la nature de la concentration de l'électrolyte. Le domaine de potentiel utilisable sera également variable.

Ainsi :

K Cl	1,75 V	sensibilité 1/320
Na SO ₄	2,10 V	mesure à mi-hauteur des branches
K NO ₃	1,85 V	
Na ClO ₄	2,17 V,	

mais lorsque la sensibilité est de $\frac{1}{5}$, on a pour K Cl 1,4 V.

2 - Extension de la méthode

Amélioration des possibilités analytiques de l'appareil.

A - Redissolution anodique

En dehors des moyens qui interviennent sur le milieu à analyser, on peut utiliser la redissolution anodique qui est une extension de la méthode [108].

Précisons tout de suite que cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux seuls éléments dont le métal est soluble dans le mercure. Il faut également que le système auquel ils appartiennent soit suffisamment réversible.

On concentre sur une goutte de mercure pendante l'espèce à analyser, par électrolyse, puis on balaye le domaine de potentiel dans le sens positif. On oxyde de cette façon le métal dissous dans le mercure ; la concentration préalable permet dans les cas heureux, d'obtenir un accroissement de la sensibilité d'un facteur voisin de 100.

Lorsque le métal dissous dans le mercure est plus noble que celui-ci, la méthode n'est pas utilisable, cependant, à l'aide d'électrodes solides peu corrodables

en milieu aqueux, on peut utiliser la redissolution anodique pour certains métaux plus nobles que le mercure [109]. Le procédé a reçu lui-même une extension permettant d'accroître la sensibilité : la redissolution anodique dérivée. Cette dernière méthode a permis à PERONE et BIRK [110] de détecter des ions Cd^{2+} à la concentration de 6.10^{-11} mole/litre.

Ces résultats, très intéressants nous conduisent à envisager l'utilisation de la redissolution anodique avec le polarographe à impulsions.

Il faut noter tout d'abord que l'appareil tel qu'il est ne permet pas d'utiliser les très fortes sensibilités car on ne peut compenser le niveau de base du polarogramme.

Au cours d'une série d'expériences, nous avons utilisé les facteurs d'amplification $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{5}$.

Les résultats peuvent être illustrés par l'exemple suivant : pour une concentration de 5.10^{-9} mole par litre de Cd^{2+} et un temps d'électrolyse de 2,5 minutes, nous avons obtenu un pic de 2,5 centimètres. Ce qui laisserait espérer pour les espèces utilisables en redissolution anodique, une limite de 10^{-10} mole par litre à condition d'électrolyser pendant une demi-heure et d'utiliser la sensibilité maximale de l'appareil.

CHRISTIAN [84] [85] plus récemment, a étudié comparativement la redissolution anodique en polarographie classique et en polarographie à impulsions. Il examine l'effet des paramètres des impulsions sur le résultat en redissolution anodique.

C'est avec un polarographe à impulsion MELABS modèle CPA.3, qu'il a étudié successivement : la reproductibilité des pics de redissolution, l'effet de la vitesse de balayage de la tension continue, l'effet de l'amplitude de l'impulsion, le résultat d'une succession de balayages après une seule pré-électrolyse.

CHRISTIAN indique que l'appareil MELABS est dix fois plus sensible en redissolution anodique que le polarographe classique SARGENT modèle FS (il obtient avec le "pulse" un courant mesurable pour 10^{-9} mole par litre de cadmium après 30 minutes de pré-électrolyse) [85]. Il indique également que la vitesse de balayage a une importance très nette et c'est pour 10 mV s^{-1} que les pics sont les plus hauts. L'amplitude de l'impulsion a un effet linéaire sur le courant de pic comme le laissent prévoir des relations théoriques.

B - Utilisation des composés organométalliques pour l'analyse au polarographe à impulsions

Nous avons vu les possibilités d'analyse très fine apportée par la polarographie à impulsions et nous avons noté que malgré les extensions, la méthode était réservée à quelques espèces privilégiées.

De nombreux éléments intéressant le domaine nucléaire, tels que uranium, plutonium, béryllium, thorium, terres rares, actinides etc..., ne peuvent pas se réduire en solution aqueuse à l'état métallique. Lorsqu'ils le peuvent les vagues polarographiques sont difficilement utilisables pour le dosage des traces. Les polarogrammes qu'ils donnent lorsqu'ils sont réductibles correspondant souvent à un changement de valence. On conçoit donc que ces divers éléments ne puissent pas être analysés par la redissolution anodique. Pratiquement, pour obtenir une bonne sensibilité et une sélectivité généralement accrue, nous avons pensé que nous

pourrions utiliser la formation des chélates ou complexes organométalliques.

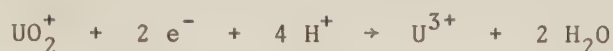
C - Utilisation des courants catalytiques

Les vagues catalytiques permettent dans certaines conditions d'améliorer très nettement les performances habituelles du polarographe [112] [113] [17].

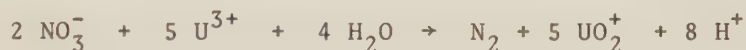
Le principe en est le suivant : la forme réduite d'un système redox, en cours d'électro-réduction, est réoxydée chimiquement en présence d'un oxydant fort.

Le procédé amplifie d'autant plus la vague polarographique que la cinétique chimique de réoxydation est rapide. Il permet une augmentation de la sélectivité lorsque la réaction d'oxydation est limitée, soit à un nombre réduit d'éléments, soit au fait que la cinétique de réoxydation des ions parasites est nettement plus faible que celle de l'espèce à doser.

Ainsi, on peut augmenter la sensibilité de détection, par exemple : pour l'uranium on a en présence de nitrate [114] [115]



L'uranium U^{3+} est réoxydé par



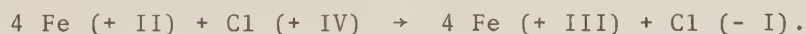
La vague de réduction de UO_2^+ est amplifiée environ dix fois.

Nous avons eu l'occasion d'étudier la vague catalytique que donne le fer (III) en présence de chlorite dans les conditions indiquées par GIERST [111].

Ainsi le fer se réduit à l'électrode selon :



Le fer Fe (+ II) est réoxydé par les chlorites :



Nous avons donc fait quelques essais au polarographe à impulsions, il en résulte que des concentrations en fer voisines de 5.10^{-10} mole par litre pourraient être détectées.

APPLICATIONS PARTICULIERES

Nous nous proposons d'exposer deux études particulières de la méthode :

1° - Une étude intéressant l'analyse et la chimie physique :

La formation de complexes organo-métalliques appliquée à l'étude d'une série de terres rares en polarographie à impulsions.

2° - Une étude intéressant la cinétique électrochimique :

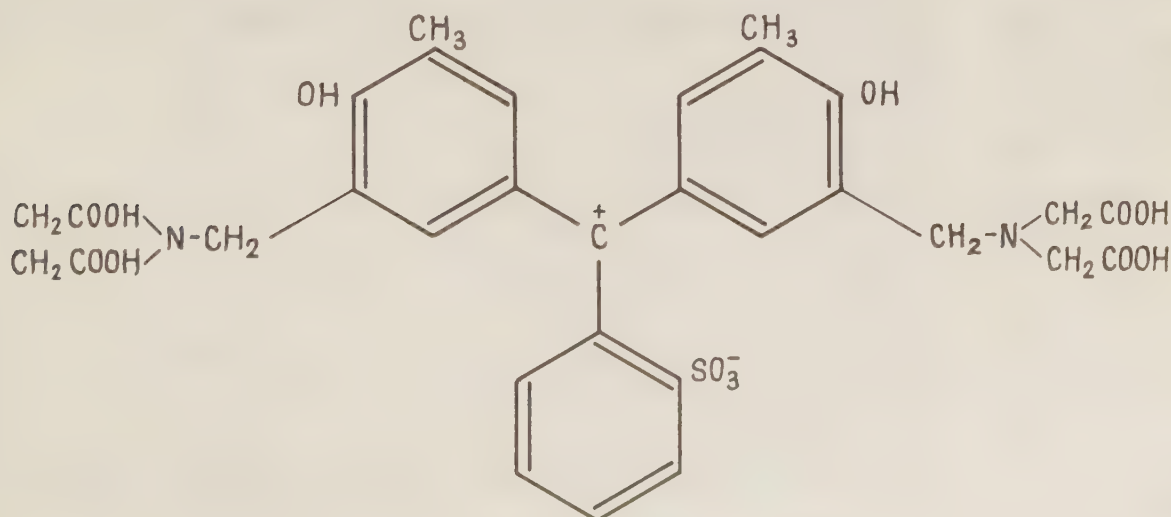
La mesure de constantes cinétiques pour des réactions plus rapides que ne le permet la polarographie classique.

ETUDE D'UNE SERIE DE TERRES RARES

Le xylénol orange est un colorant utilisé comme réactif en chimie analytique [124]. BUDESINSKY [120] [121] a donné une étude spectra-photométrique de ce colorant avec les lanthanides. Nous avons, de notre côté, entrepris l'étude du xylénol par pulso-polarographie, puis celles des composés qu'il forme avec les terres rares.

Structure et propriétés analytiques du xylénol orange

Le xylénol orange (XO) est le 3'3" bis [bis (carboxyméthyl)- arnino] méthyl dérivé du rouge de crésol (0-crésol sulfonphtaléine) et sa formule est la suivante :



Constantes de stabilité des neuf fonctions acides du xylénol orange

K_1 : Constante de protonisation du groupe sulfonate
 K_2 } Constante de dissociation des protons des fonctions azotées trivalentes.
 K_3 }

K_2 serait responsable du changement de couleur en milieu acide (rouge en milieu acide, jaune en milieu neutre).

K_4 } Constante de dissociation des groupements carboxyliques.
 K_5 }
 K_6 }
 K_7 }

K_7 serait responsable du changement de couleur en milieu alcalin (la couleur passe de jaune à violet-rouge en milieu alcalin).

K_8 } Constante de dissociation des deux fonctions phénoliques.
 K_9 }

On a les valeurs de pK_n suivantes :

pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	pK_7	pK_8	pK_9
-1,74	-1,09	0,76	1,15	2,58	3,23	6,4	10,46	12,58

Ces valeurs ont été publiées par BUDESINSKI [119].

Cet auteur a calculé le pH optimal pour la formation des complexes avec les terres rares et il a trouvé : pH = 5,8. La formule de ces complexes vers pH 5 à 6 serait 1 : 1.

Comportement pulso-polarographique du xylénol orange

Le colorant ayant des polarogrammes différents pour diverses concentrations, nous avons étudié son comportement morphologique et quantitatif en pulso-polarographie dérivée.

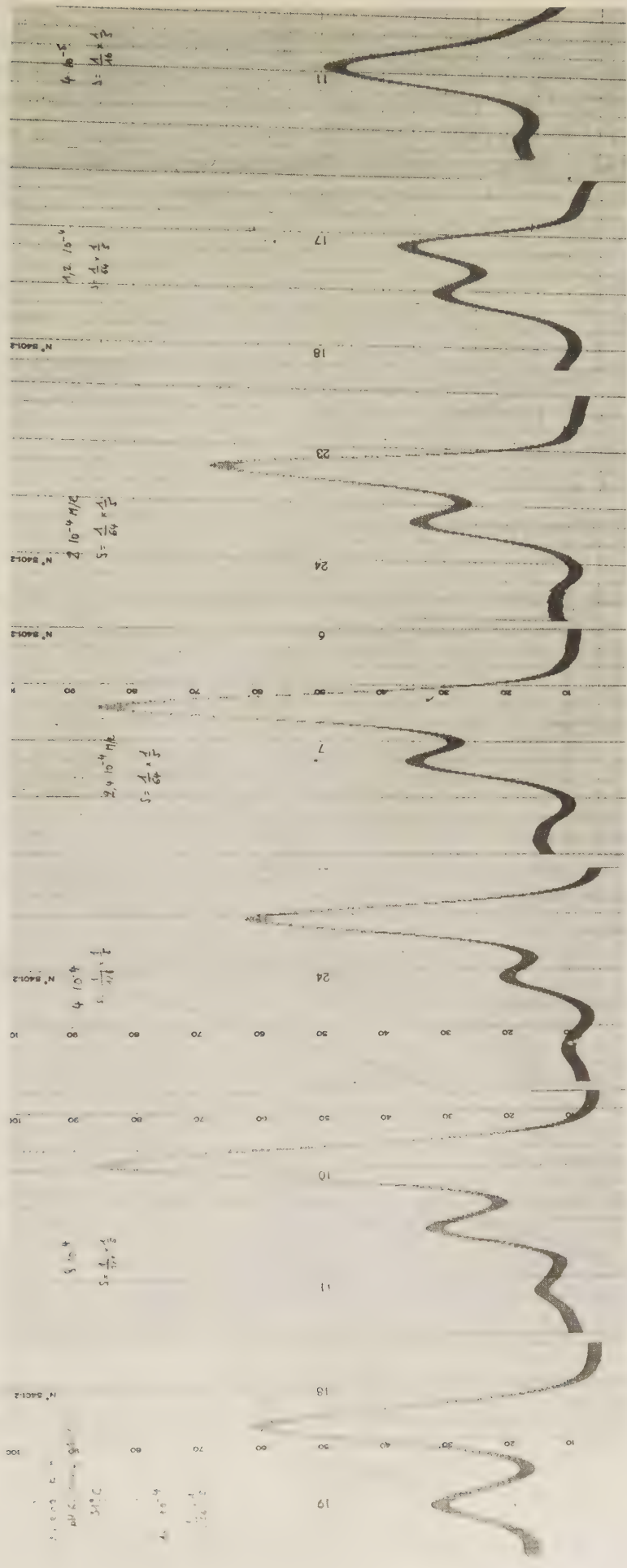
Effet de la dilution

Toutes les mesures ont été faites avec du xylénol BDH en milieu acétate d'ammonium - HCl à pH = 6 et à 31°C.

La figure 1 représente la morphologie des sept polarogrammes correspondant aux concentrations en XO suivant :

1,6	10^{-3}	mole	par litre
8	10^{-4}	"	"
4	10^{-4}	"	"
2,4	10^{-4}	"	"
2	10^{-4}	"	"
1,2	10^{-4}	"	"
4	10^{-5}	"	"

On peut remarquer que les trois pics représentatifs du XO à pH.6 évoluent avec la dilution.



- Figure 1 -
Effet de la dilution

La figure 2 indique la variation des deux premiers pics avec la dissolution. On peut remarquer qu'à 4.10^{-5} mole par litre, le XO présente un seul pic, le deuxième. Le premier pic s'étant confondu dans son flanc, on peut déjà noter que les courbes $i_p = f(c)$ présentent une allure hyperbolique. La relation simplifiée de BREYER et BAUER [116] obtenue à l'aide de l'isotherme de LANGMUIR permet d'expliquer la morphologie des courbes expérimentales trouvées.

En effet, le courant de pic est :

$$i_p = \frac{K_a B C}{1 + B C} \quad (149)$$

avec : $B = \frac{b_o b_R}{b_o + b_R}$ et $C = C_o + C_R$

K : paramètres électrochimiques

a : terme d'encombrement spatial.

Pour des traces de composé, on a :

$$2 B C \ll 1 \quad \text{et} \quad i_p = K_a B C$$

C'est la partie linéaire de l'isotherme discutée dans la partie théorique. Pour $2 B C \ll 1$, c'est-à-dire de fortes concentrations, le courant tend vers une asymptote hyperbolique.

$$i_p = \frac{K_a}{2}$$

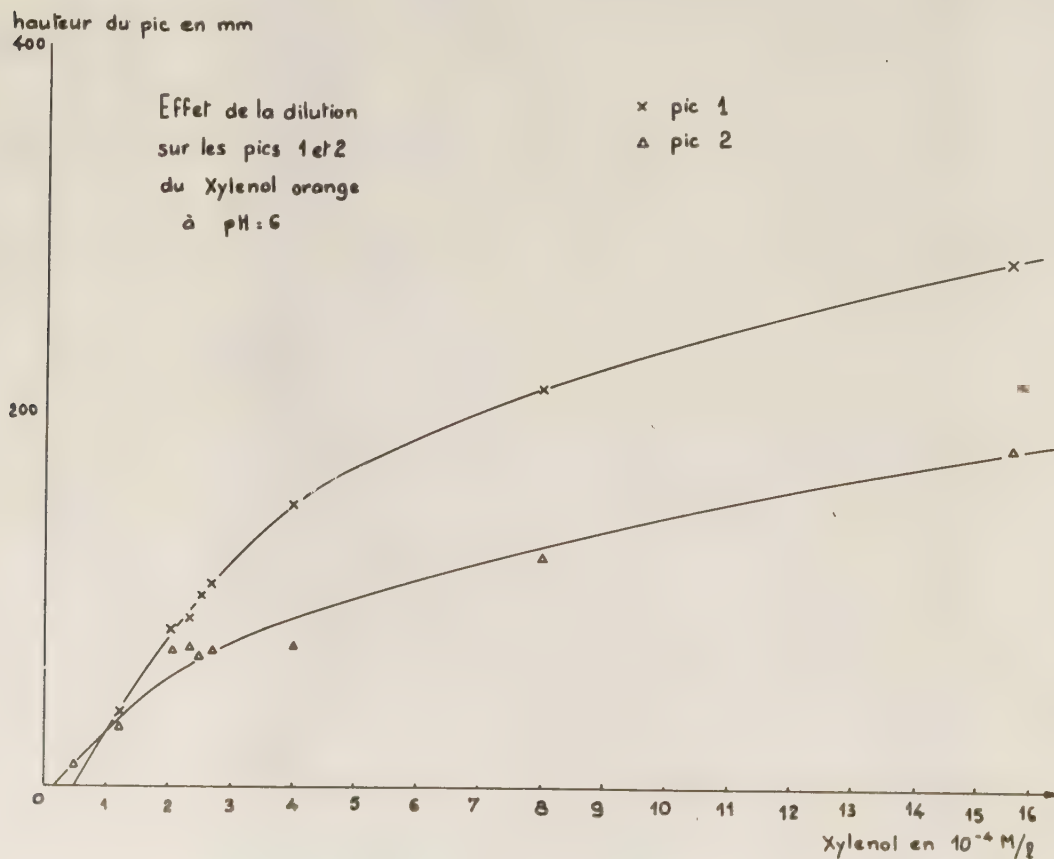


Figure 2

La figure 3 nous montre l'évolution du potentiel de chaque pic pris par rapport à la nappe de mercure, puis l'évolution de la différence de potentiel entre ces deux pics au cours de la dilution. On peut noter que pour $1,6 \cdot 10^{-3}$ mole par litre, l'écart est confortable = 250 mV environ, mais pour $4 \cdot 10^{-5}$ mole par litre l'écart n'est plus que de 120 mV, ce qui explique que le pic 1 soit confondu dans le flanc de 2.

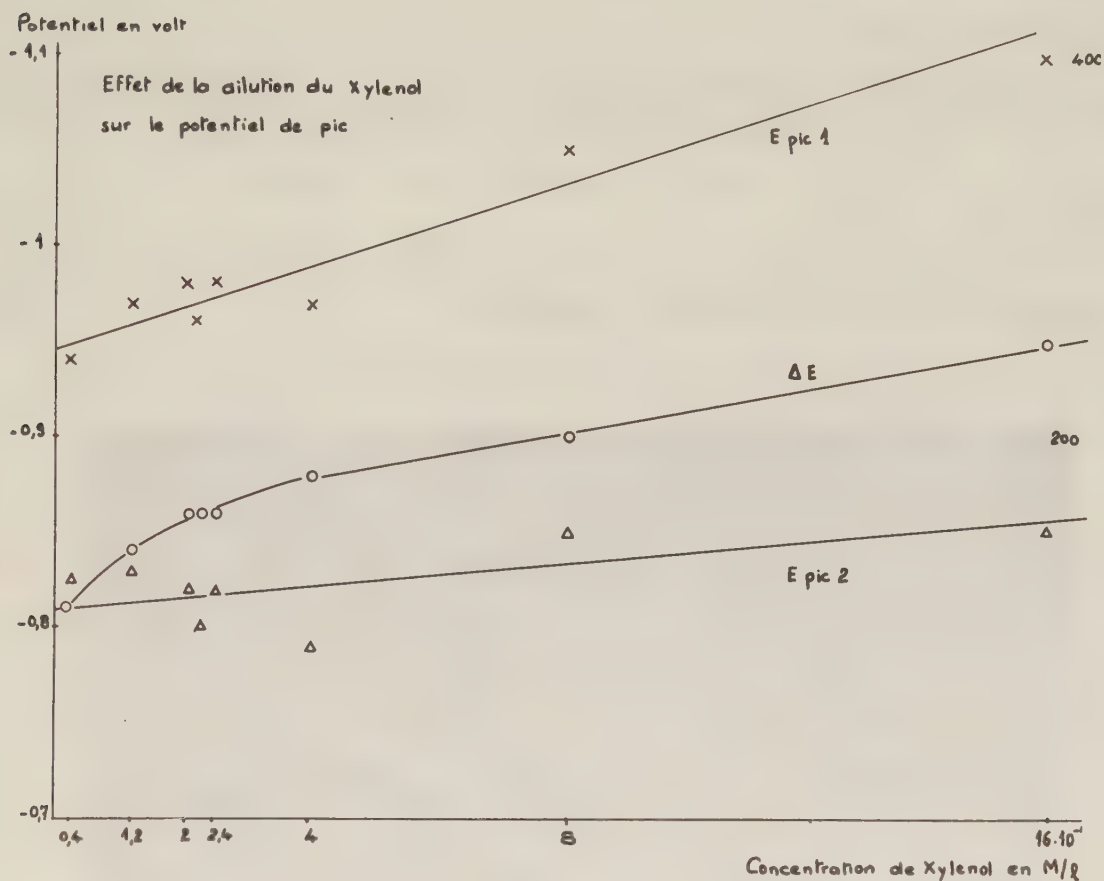


Figure 3

Effet du pH avec et sans cérium

Nous avons effectué les essais pour six valeurs de pH. Après chaque série d'essais pour une valeur de pH, on utilisait la solution en vue de tracer un polarographe au même pH mais en présence de terres rares. Pour tous les essais tests, nous avons choisi le cérium. On introduit un ajout tel que la solution contient 10^{-5} mole par litre en Ce^{3+} .

pH_1 (H Cl)

Deux pics très séparés $\Delta E > 500$ mV en présence de Ce^{3+} , le polarogramme n'est pas perturbé.

pH_4 (acétate NH_4 H Cl)

Les deux pics se rapprochent $E \approx 300$ mV.

En présence de Ce^{3+} : le premier pic diminue, pas le second (sur le flanc du premier pic, une déformation pourrait laisser penser à une amorce de pic en présence de Ce^{3+}).

pH_5 (acétate NH_4 - H Cl)

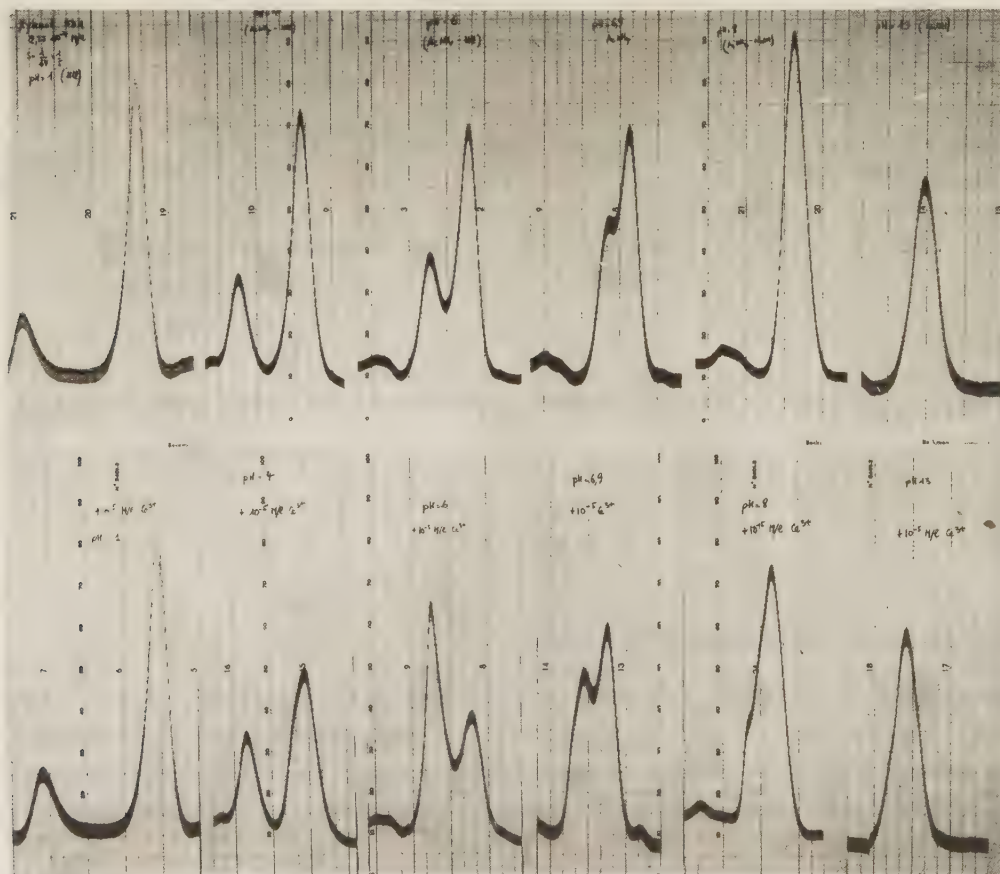
Les deux pics sont encore rapprochés. Cette fois il y a épaulement mutuel entre eux $\Delta E \approx 190$ mV en présence de Ce^{3+} . Le premier pic diminue, le deuxième augmente fortement.

pH_6,9 (acétate de NH_4)

Les deux pics se discernent encore, mais $\Delta E = 90$ mV. En présence de Ce^{3+} : le premier pic diminue toujours, le deuxième augmente très nettement moins qu'à pH 6.

pH_8 (acétate NH_4 - Na OH)

Il n'y a plus qu'un pic principal. En présence de Ce^{3+} , apparition d'un léger épaulement sur le pic qui diminue légèrement.



- Figure 4 -

Effet du pH et du Cérium

pH₁₃ (Na OH)

Il n'y a plus qu'un pic principal, mais en présence de Ce^{3+} , il ne se passe plus rien. La figure 4 exprime toutes les variations de potentiel et de hauteur de pic. On peut remarquer que le domaine le plus intéressant se situe autour de pH = 6 (figure 5).

Optimisation du pH

On a trouvé plus haut que c'est vers pH = 6 que les résultats sont les plus intéressants. On va donc chercher finement la valeur de pH qui permettra d'obtenir et d'optimiser " ΔE " le plus grand avec le " i_p " courant de pic le plus élevé mais le mieux mesurable. (en effet, un petit pic en épaulement n'est pas mesurable alors qu'un pic qui s'allonge de la même quantité peut être mesuré).

On a donc découpé le domaine de pH à étudier et choisi les valeurs suivantes :

5 - 5,3 - 5,5 - 5,7 - 5,9.

Pour pH₅

On obtient l'écart de pic, ΔE , le plus important : $\Delta E = 240$ mV.

Mais un ajout de Ce^{3+} à 10^{-5} mole par litre a fait apparaître un pic sur le flanc du deuxième pic du xylénol (figure 6).

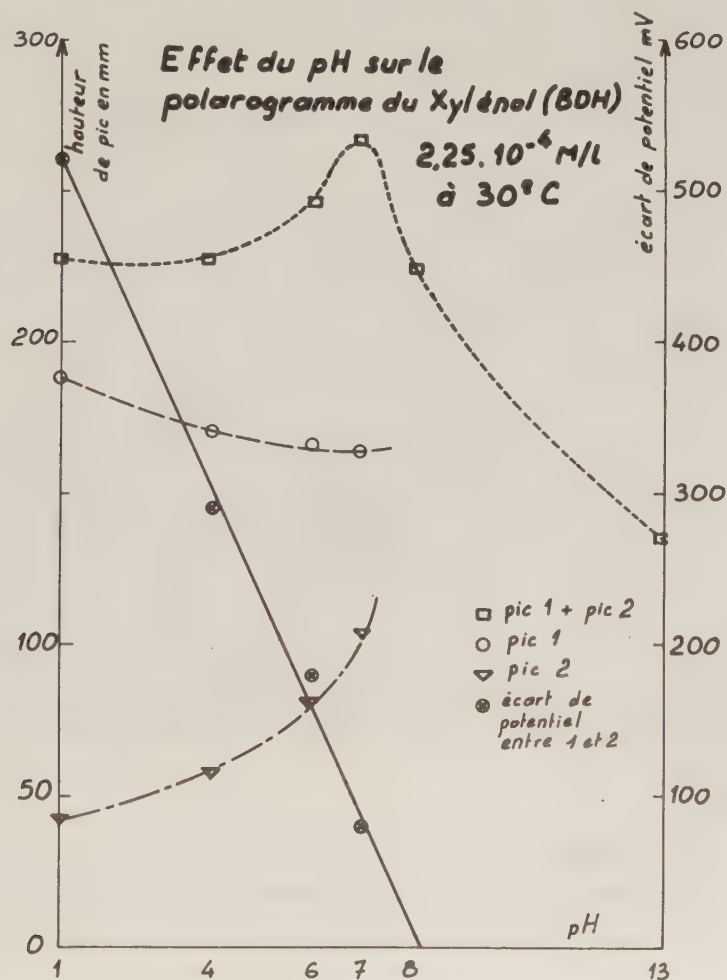


Figure 5

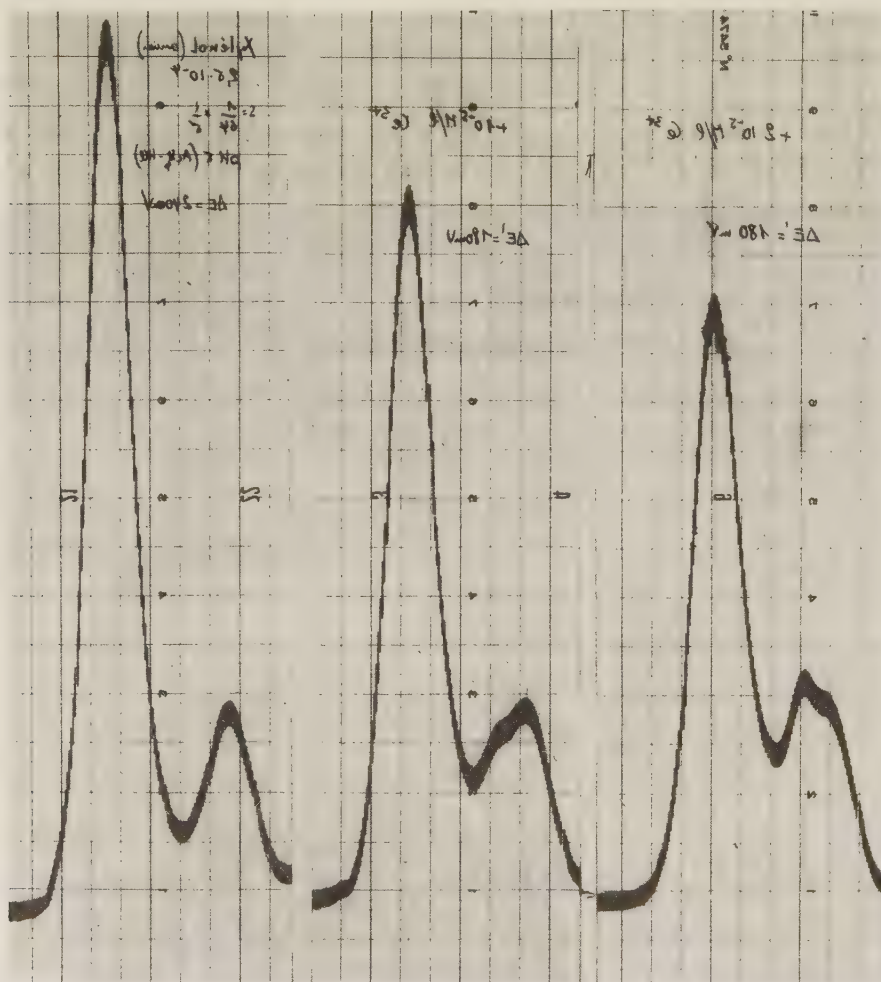
Pour $5 < \text{pH} < 6$

Pour les pH supérieurs à 5, la figure 7 représente les variations successives :

a) - On peut constater que l'écart de potentiel, ΔE , entre les deux pics diminue lorsque le pH augmente (ce qui confirme les premières mesures faites en fonction du pH).

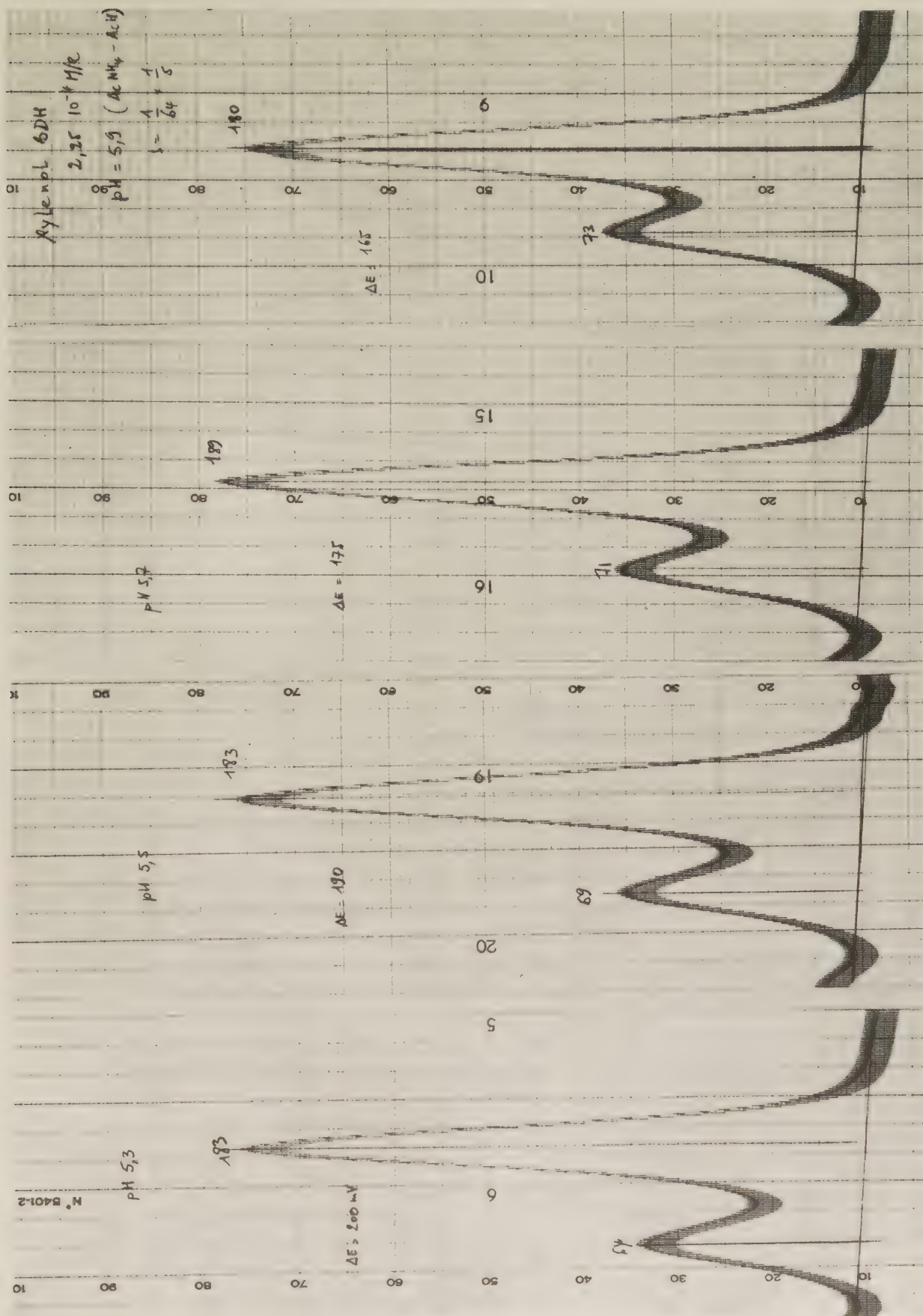
b) - On peut également constater que si le premier pic reste stable, le second croît légèrement avec le pH.

La figure 8 retrace les variations $E = f(\text{pH})$ et $i_p = f(\text{pH})$ indiquées sur la figure 7.



- Figure 6 -

Effet du pH sur le potentiel de réduction du complexe



- Figure 7 -
Effet du pH de 5 à 6

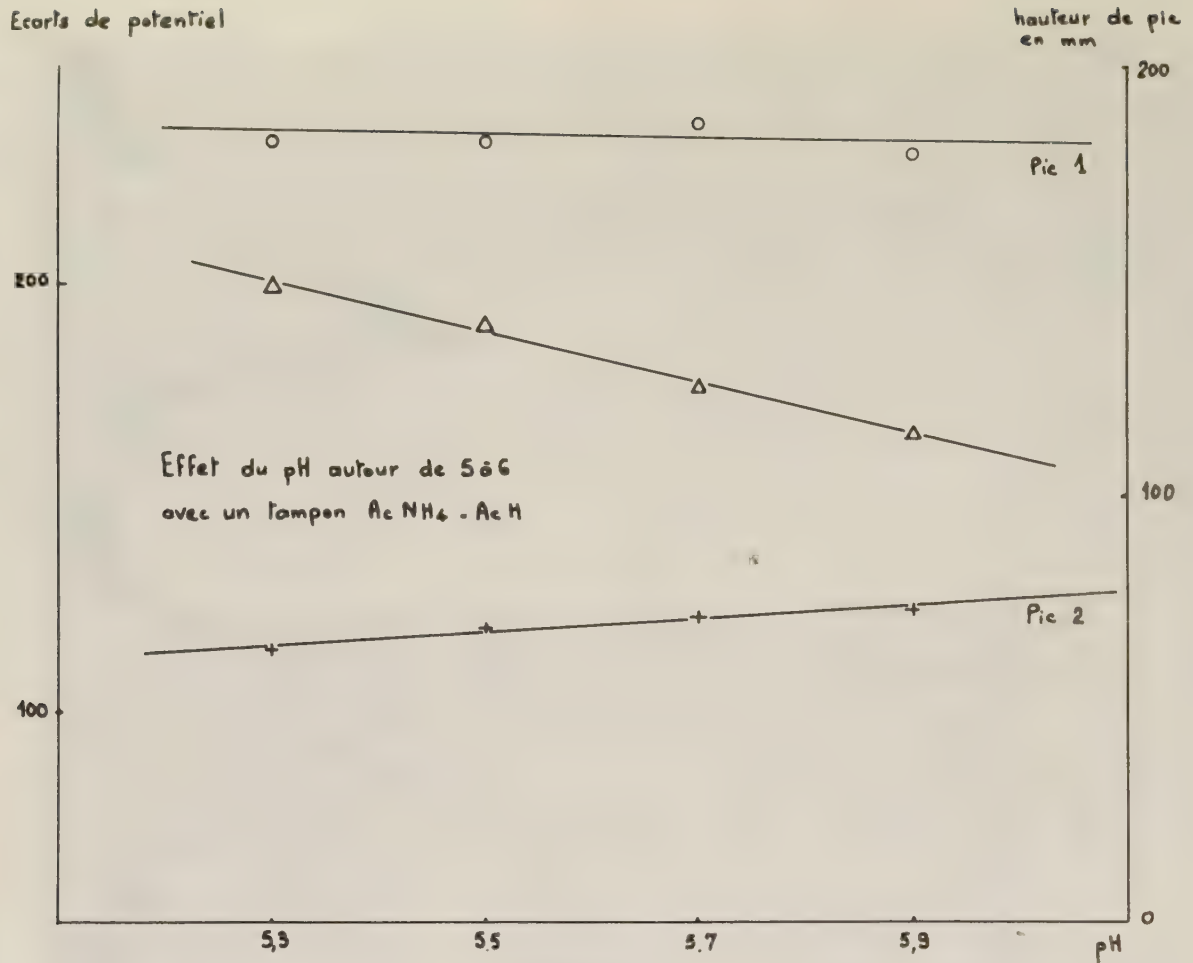


Figure 8

Effet de la température

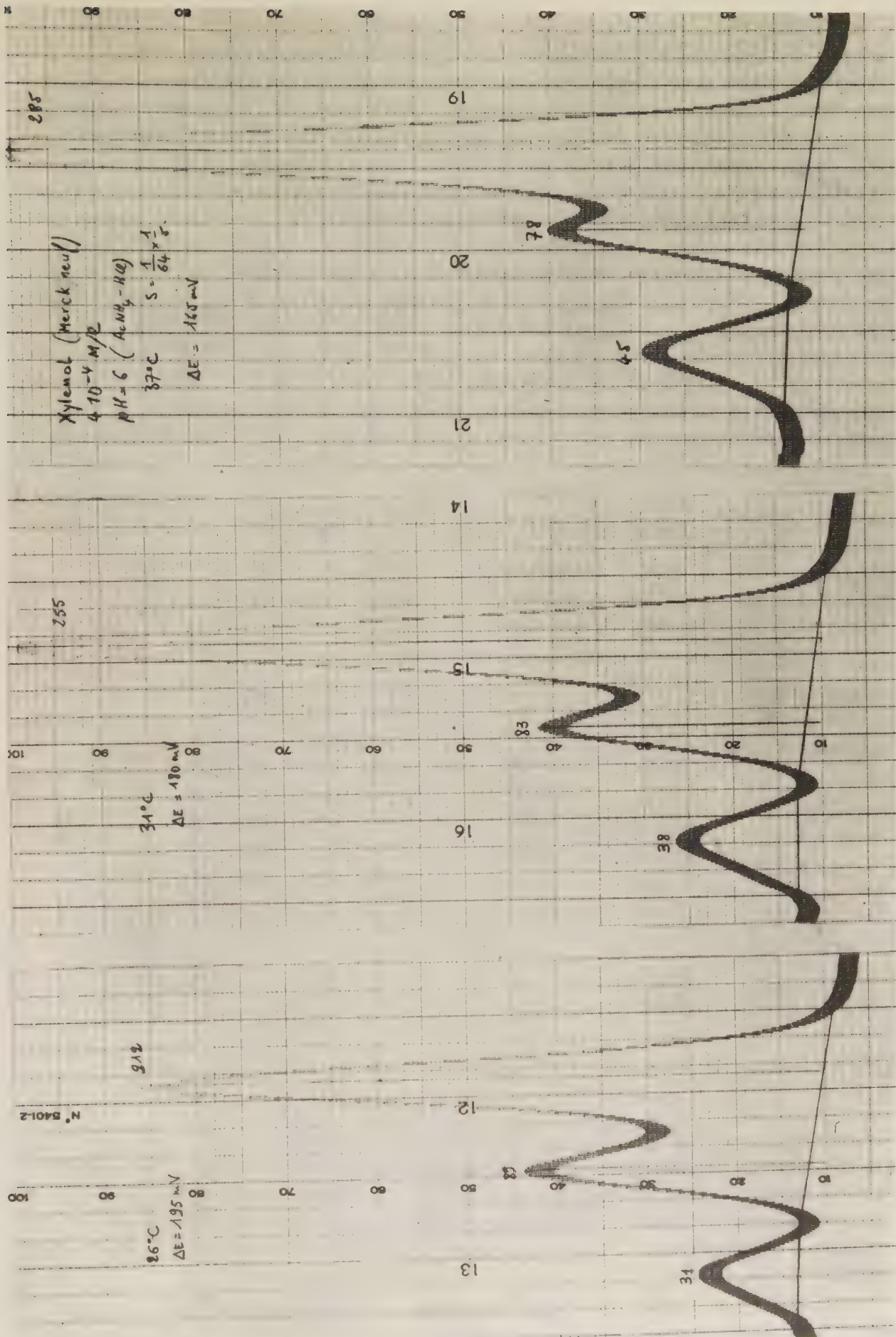
a) - Xylénol orange seul :

La température, en variant, apporte des modifications quantitatives notables à la morphologie du pulso-polarogramme dérivé du xylénol.

Nous avons étudié le comportement du XO de 12°C à 44°C. La figure 9 représente les polarogrammes correspondant à trois températures différentes.

On peut noter que l'écart de potentiel de pic décroît linéairement avec la température dans le domaine 12° - 27°C puis l'écart décroît encore plus vite à partir de 40°C comme on peut le constater en examinant le tableau ci-après :

Température	Ecart de potentiel de pic
12°C	210 mV
17°C	200 mV
22°C	190 mV
27°C	180 mV
34°C	165 mV
40°C	150 mV
45°C	130 mV



- Figure 9 -
Effet de la température

b) - Comportement thermique du XO en présence de Ce^{3+} :

Nous avons porté les valeurs des hauteurs de pics en fonction de la température, pour le XO seul et en présence de Ce.

Ces résultats sont indiqués sur la figure 10.

On peut remarquer que lorsque le XO est seul en présence dans la solution étudiée, le premier pic (P_1) croît fortement avec la température, alors que le troisième pic (P_3) ne croît que faiblement et le deuxième pic (P_2) a un effet thermique négatif.

On peut interpréter ce comportement de la façon suivante :

- P_1 est un pic correspondant à une réaction d'électrode comportant une étape de chimisorption prédominante.
- P_2 serait plutôt contrôlé par une étape d'adsorption physique.
- P_3 correspondrait plus simplement à une réaction d'électrode limitée par diffusion.

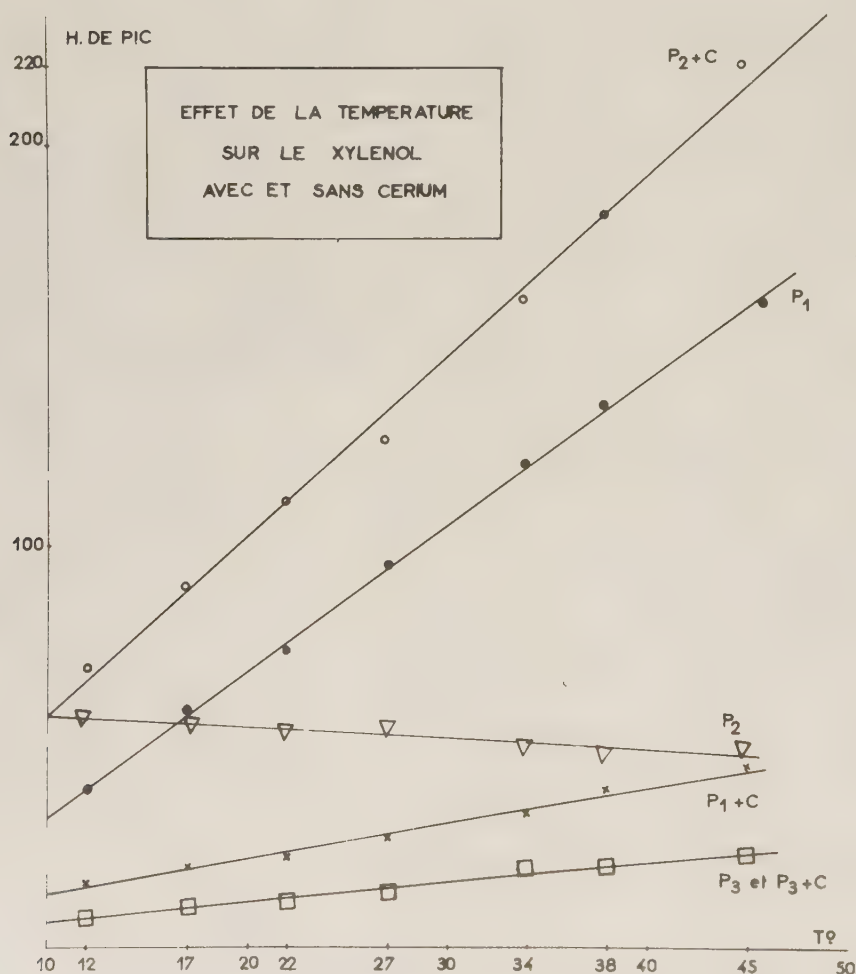


Figure 10

En présence de Ce^{3+}

La formation du complexe organométallique provoque des perturbations sur les énergies de liaison des groupes chimiques subissant la réduction et responsables du courant mesuré.

Les grandeurs des fonctions caractérisant les phénomènes d'adsorption pourront être sensiblement affectées. On pourra même assister à des changements de types d'adsorption. Il semble bien que la formation des complexes XO - terres rares introduise ces transformations.

En effet, le pic P_1 ne serait plus que le résultat d'une réaction d'électrode contrôlée soit par une étape de chimisorption à faible énergie d'activation, soit par un effet mixte de faible chimisorption et de diffusion.

Le pic P_2 se transforme, en présence du complexe organo-métallique, d'une adsorption de type physique en une chimisorption présentant, à la vue des diagrammes tracés, une énergie d'activation notable.

Le pic P_3 indique les mêmes variations d'amplitude qu'en présence de XO seul, et semble donc indifférent à l'introduction d'un métal dans la structure moléculaire du XO.

Il semblerait donc qu'il y ait un transfert de mécanisme dans la réaction d'électrode donnant P_1 à celle donnant P_2 lors de la formation du complexe organo-métallique.

Effet de la nature des produits employés et du vieillissement (figure 11)

a) - Nature du tampon

Nous avons utilisé une solution de XO à $2,25 \cdot 10^{-4}$ mole par litre de provenance BDH à pH 6.

Deux milieux donnant ce pH ont été comparés :

- Un milieu purement acétique : composé d'acétate d'ammonium et d'acide acétique.
- Un milieu mixte acétique chlorhydrique : composé d'acétate d'ammonium et d'acide chlorhydrique.

Les mesures effectuées à 30°C donnent les indications suivantes :

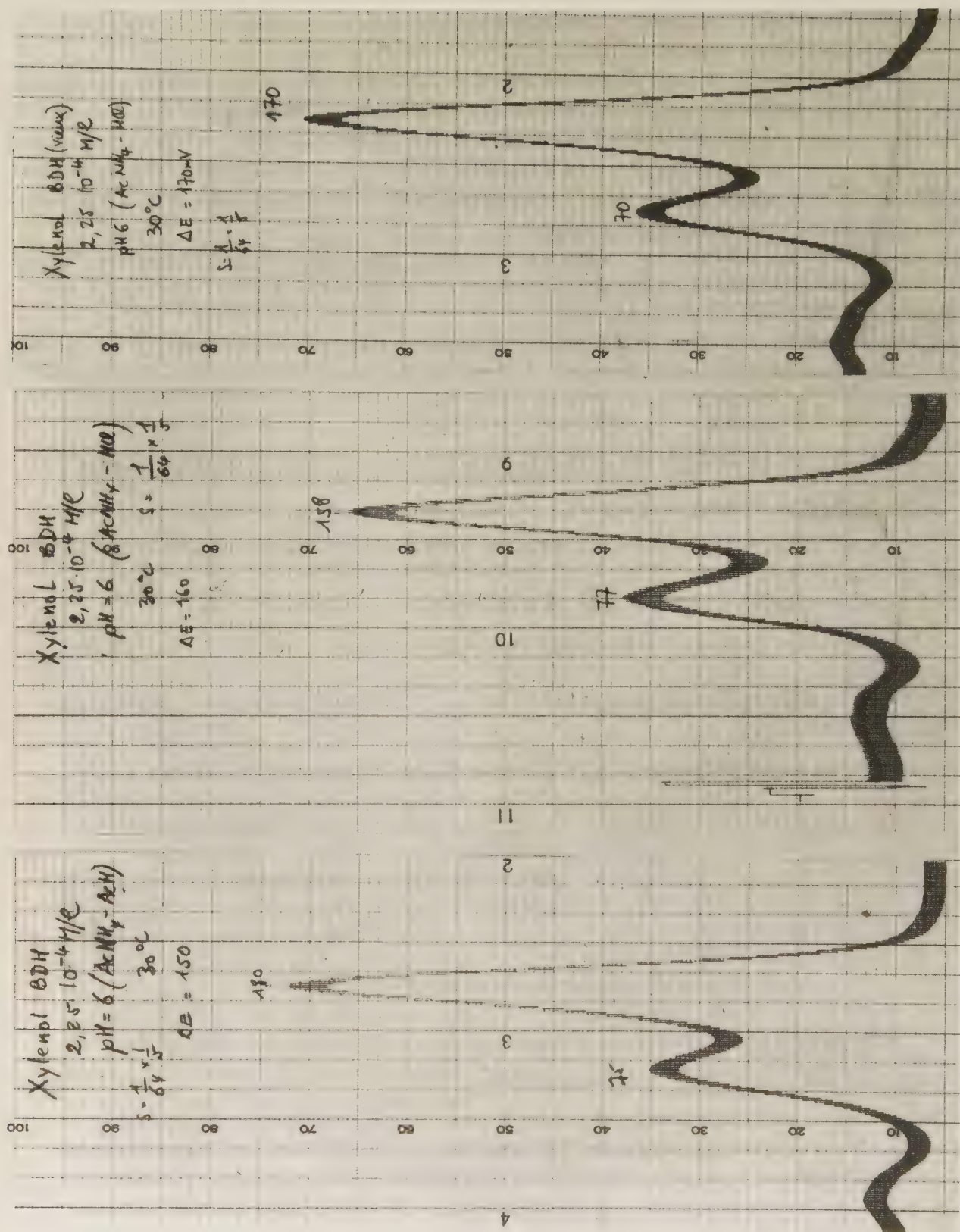
Hauteur de pics	Milieu acétique	Mixte
P_1	180	158
P_2	75	77

La nature du milieu-tampon interviendrait donc dans le rapport de pics $\frac{P_1}{P_2}$ plus grand dans le cas du milieu acétique.

Nous avons finalement choisi le milieu mixte de façon à nous assurer une meilleure réversibilité de potentiel de nappe de mercure. En effet, les potentiels sont pris en référence au potentiel de la nappe de mercure qui sert également d'anode. La présence d'une concentration stable d'ions chlorures nous permet de nous placer dans les meilleures conditions compatibles avec le choix du milieu électrolyte.

b) - Vieillissement (en milieu mixte)

Après une variation du rapport $\frac{P_1}{P_2}$ dans les premiers jours, il apparaît



- Figure 11 - Effet de la nature du tampon et du vieillissement

après 20 à 30 jours un rapport $\frac{P_1}{P_2}$ plus élevé et stable.

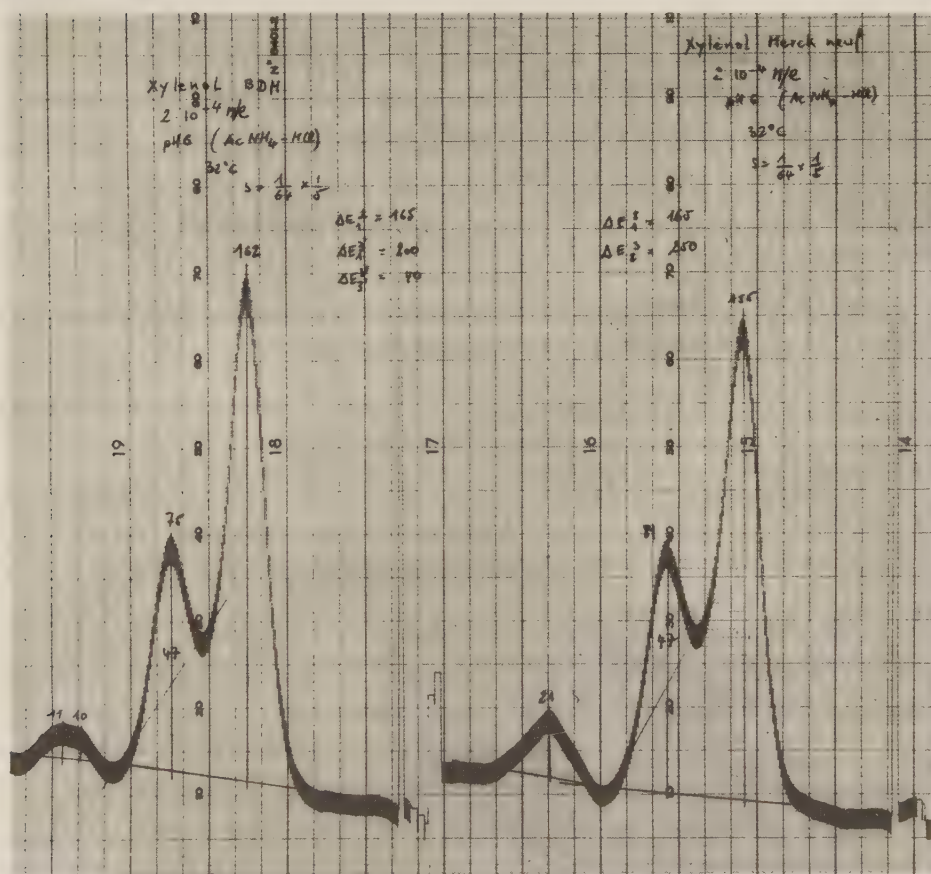
On obtient alors : $P_1 = 170$
 $P_2 = 70.$

c) - Origine de fabrication du XO

Nous avons comparé deux solutions relativement fraîches de XO BDH et MERCK. La figure 12 présente les deux polarogrammes obtenus pour deux solutions de $2 \cdot 10^{-4}$ mole par litre en milieu mixte de pH 6 à 32°C .

On peut remarquer que les rapports de pics sont différents, en ce qui concerne les deux premiers pics, on a :

	BDH	MERCK
P_1	162	155
P_2	75	81



- Figure 12 -

Effet de l'origine du produit

Pour le troisième pic, s'il est symétrique pour le composé MERCK, il apparaît comme un épaulement de deux pics dans le cas du composé BDH. Nous avons choisi d'utiliser le composé de MERCK par la suite.

Mesures complémentaires

Pour s'assurer de la nature de la vague polarographique utilisée pour la mesure des terres rares, nous avons fait des mesures complémentaires en polarographie à tension alternative surimposée à détection de phase.

Grandeur du courant polarographique en fonction du déphasage sur la tension alternative surimposée

On sait que pour un angle de phase nul avec la tension, on a la réponse d'une résistance pure. Avec un décalage de 90° on a la réponse d'une capacité pure. On a donc tracé la fonction courant alternatif polarographique par rapport à l'angle du décalage de phase. La fonction croît rapidement jusqu'à 60°, puis très lentement jusqu'à 90°.

D	0	15	40	60	90
Amplitude	20	43	73	85	86

On peut déjà dire qu'il y a prédominance capacitive.

Grandeur du courant de pic en fonction de la fréquence de la tension alternative surimposée

On rappelle, à l'occasion, que l'expression du courant de pic pour une valeur quelconque de la fréquence [117] est donnée par :

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2 A V C}{4 R T \left[\frac{1}{\omega D} - \frac{1}{k(\omega D)^{1/2}} + \frac{1}{4 k^2} \right]^{1/2}} \quad (150)$$

Cette formule se simplifie pour les faibles fréquences :

- pour $k \gg (\omega D)^{1/2}$ on a :

$$\Delta i_p = \frac{n^2 F^2 A V C (\omega D)^{1/2}}{4 R T}$$

- pour les fréquences plus élevées telles que :

$k \ll (\omega D)^{1/2}$ on a :

$$\Delta i_p = \frac{n^2 F^2 A V C k}{2 R T}$$

Donc, pour des cinétiques d'électrodes rapides, c'est le terme de diffusion qui gouverne et on obtient une relation linéaire entre Δi_p et $\omega^{1/2}$.

Pour des cinétiques d'électrodes lentes ou très lentes devant la diffusion, on obtient soit des relations non linéaires avec la fréquence, soit des

relations indépendantes de la fréquence.

Les résultats que nous avons obtenus, quel que soit l'angle de phase, montrent que l'on n'a pas un courant de diffusion pure puisque les relations $\Delta i_p = f(\omega)^{1/2}$ ne sont pas linéaires.

Conclusion

Les deux derniers tests en polarographie alternative à détection de phase variable indiquent :

- 1° - Qu'il ne s'agit pas d'une réaction purement diffusionnelle,
- 2° - Que cette réaction a une forte composante capacitive.

Ces indications viennent compléter les premières hypothèses émises plus haut. On peut donc être pratiquement rassuré sur la nature du mécanisme contrôlant la décharge : l'étape d'adsorption.

Série de terres rares

De la série complète des 15 terres rares, nous n'avons pu disposer que de 11 d'entre elles.

Nous avons donc :	Lanthane
	Cérium
	Praséodyme
	Néodyme
Nous n'avons pas :	Prométhéum
	Samarium
Nous avons :	Europium
	Gadolinium
	Terbium
	Dysprosium
Nous n'avons pas :	Holmium
	Erbium
Nous avons :	Thulium
	Ytterbium
	Lutétium

Ces terres rares ont été étudiées pour deux concentrations fixes de xylénol orange, de façon à explorer un domaine de concentration de 10^{-7} à 10^{-4} mole par litre selon les terres. On a donc utilisé des solutions de xylénol à $1,15 \cdot 10^{-4}$ mole par litre et à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mole par litre.

La sensibilité du "Pulse mark III" de la SOUTHERN C° que nous avons utilisé était soit de 1/160 ou de 1/320. La sensibilité maximale est 1. Le facteur¹⁾ d'intégration = 3 et la vitesse de polarisation est de 133 mV/mn.

1)

Le facteur d'intégration 3 précise que la valeur du courant enregistré est pondérée des deux autres valeurs la précédant. Cette méthode permet d'obtenir un lissage des polarogrammes, d'où une exploitation plus aisée de ces derniers.

Toutes les mesures ont été faites après un dégazage de dix minutes par de l'azote U et la solution était thermostatée à 32°C.

Etude expérimentale de terres rares en présence de xylénol orange

Le caractère de sensibilité de la méthode varie assez fortement selon chaque terre rare.

Deux concentrations de XO ont été retenues :

$2,2 \cdot 10^{-4}$ mole par litre pour les terres rares les moins sensibles

$1,15 \cdot 10^{-4}$ mole par litre pour celles présentant une plus forte sensibilité.

A - Xylénol orange à $1,15 \cdot 10^{-4}$ mole par litre

Les polarogrammes sont représentés sur les figures, de la façon indiquée sur le tableau suivant :

Polarogramme	Concentration en T.R.
1 (gauche)	0
2	$2 \cdot 10^{-6}$ ou 10^{-5} M/l
3	$4 \cdot 10^{-6}$ ou 10^{-5} M/l
4	$6 \cdot 10^{-6}$ ou 10^{-5} M/l
5	$8 \cdot 10^{-6}$ ou 10^{-5} M/l
6 (droite)	10^{-5} ou 10^{-4} M/l

1° - Lanthane

On examine sur les figures 13 et 14 le comportement du lanthane entre 10^{-6} et 10^{-4} mole par litre.

On peut remarquer que le lanthane donne une relation $i_p = f(C)$ à la fois linéaire et de pente élevée indiquant que cet élément réagit avec une bonne sensibilité.

2° - Cérium

Les figures 15 et 16 nous permettent d'analyser le comportement du cérium entre 10^{-6} et 10^{-4} mole par litre.

Cette fois la relation $i_p = f(C)$ n'est linéaire qu'entre 10^{-6} et 10^{-5} mole par litre, puis de 10^{-5} à 10^{-4} mole par litre,

la courbe $i_p = f(C)$ amorce une branche d'hyperbole; on peut déjà dire que le cérium est moins sensible que le lanthane.

3° - Praséodyme

Le praséodyme est l'élément des terres rares qui donne le pic le plus sensible en présence de XO. On a donc pu examiner son comportement dans la gamme de concentration 10^{-7} , 10^{-5} mole par litre.

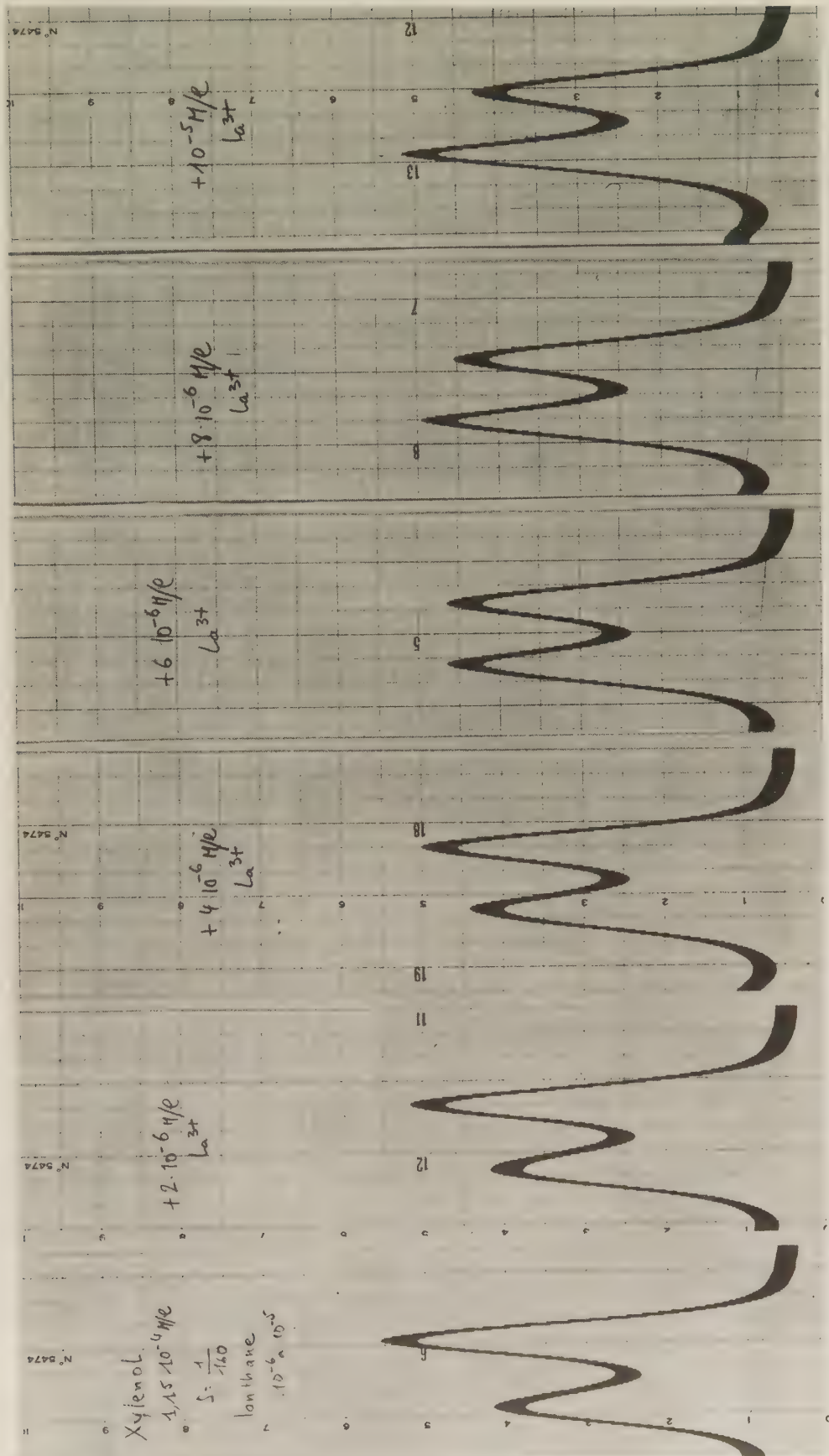


Figure 13

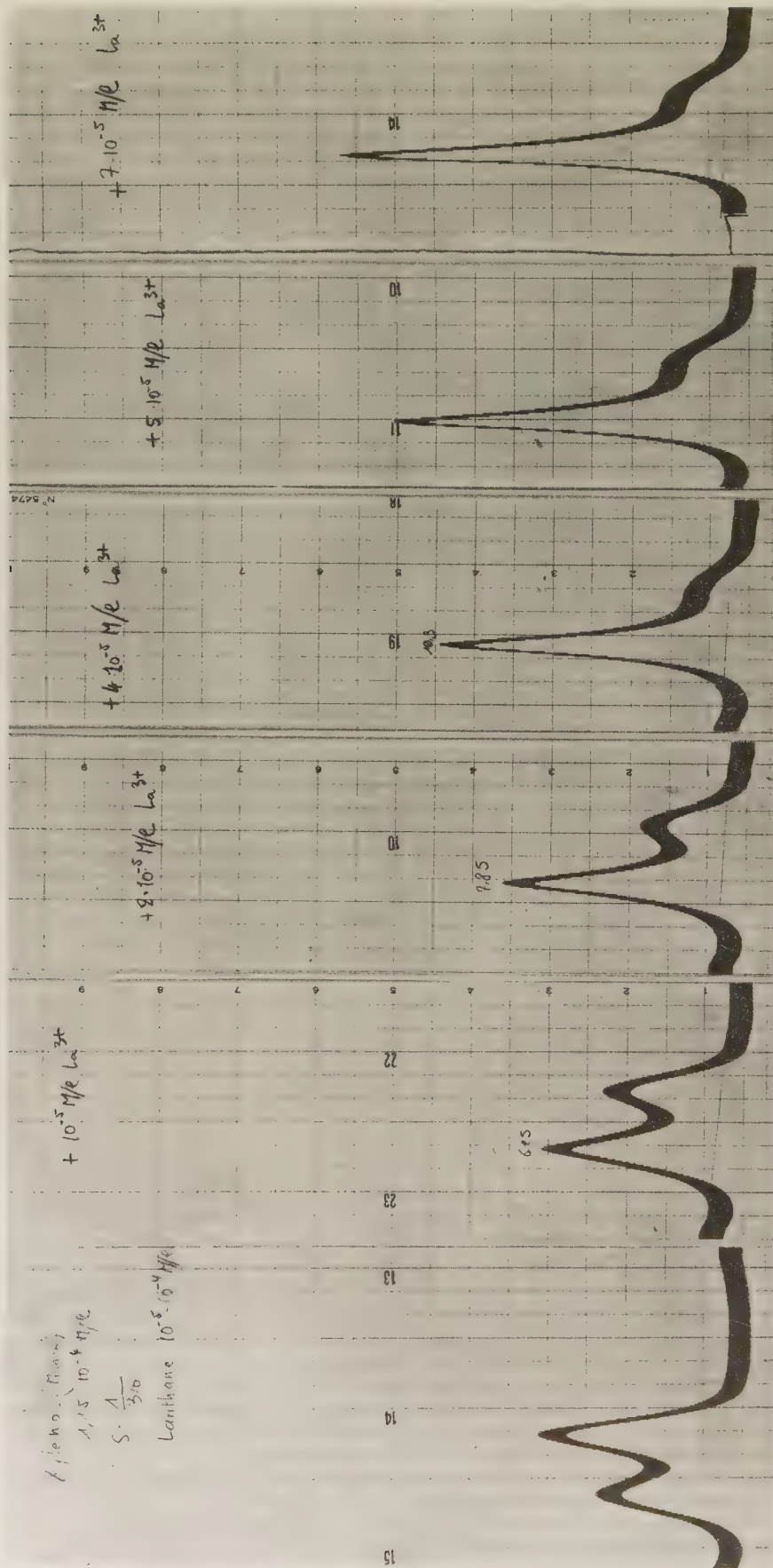


Figure 14

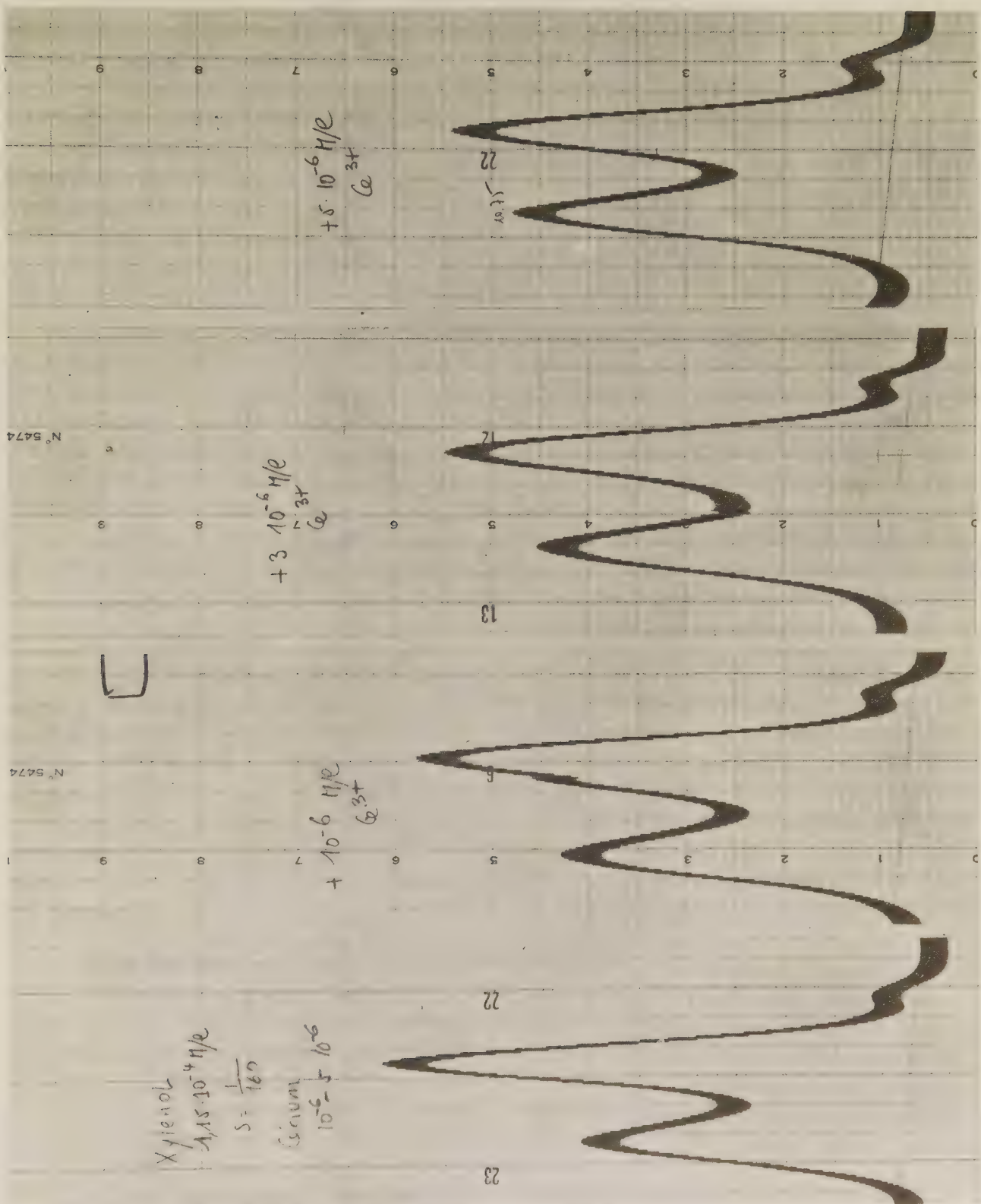


Figure 15

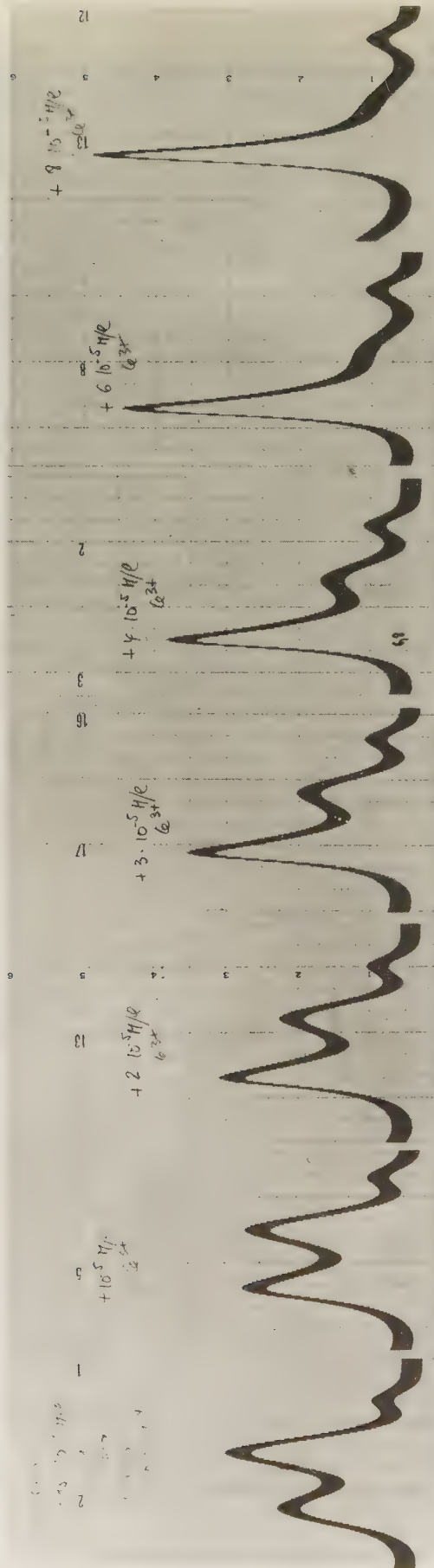


Figure 16

La courbe $i_p = f(C)$ est linéaire jusqu'à 10^{-6} mole par litre environ et s'incurve très légèrement au-delà. La limite de détection atteinte pour le praséodyme se situe autour de $2 \cdot 10^{-7}$ mole par litre. Les polarogrammes sont représentés sur les figures 17 et 18.

4° - Néodyme (figures 19 et 20)

Le néodyme donne une relation $i_p = f(C)$ linéaire jusqu'à 1 à $2 \cdot 10^{-5}$ mole par litre, puis s'incurve assez nettement ensuite. On peut remarquer, en comparant le néodyme au lanthane, que dans la gamme 10^{-6} , 10^{-5} , le néodyme est un peu plus sensible que le lanthane. Au-delà, le lanthane présente toujours une relation $i_p = f(C)$ linéaire, celle du néodyme s'incurve, et vers $3 \cdot 10^{-5}$ mole par litre, elle donne un pic moins important que le lanthane.

Il est probable que l'asymptote hyperbolique donnée par la relation $i_p = f(Nd)$ (XO) sera obtenue pour un courant moins important que pour le lanthane. Dans ce cas, les constantes d'adsorption n'interviennent pratiquement plus, seules les cinétiques électrochimiques ou de transport de masse et la densité de recouvrement à saturation interviennent dans l'expression du courant de pic (149). Pour les faibles concentrations, lorsqu'on choisit l'isotherme linéarisée de LANGMUIR, on écrit que $2 B C \ll 1$.

Dans la gamme de concentration où le lanthane est linéaire et le néodyme n'y est plus, on peut négliger $2 B_{La} C$ devant 1, mais pas $2 B_{Nd} C$; on dira donc que: $B_{Nd} > B_{La}$. La constante d'adsorption du néodyme est plus forte que celle du lanthane.

5° - Dysprosium

Le dysprosium, nettement moins sensible que les éléments précédents, nous servira d'unité de comparaison entre les courbes $i_p = f(C)$ faites avec les deux concentrations de XO. La figure 21 nous montre le comportement du dysprosium entre 10^{-5} et 10^{-4} mole par litre; on peut remarquer que le pic analytique apparaît à un potentiel légèrement différent du pic P_2 du XO.

Pour de faibles concentrations, on a donc un pic élargi et moins haut que normalement; pour de plus fortes concentrations, le pic croît bien selon une loi linéaire, mais présente une nette dyssymétrie (on observe un phénomène voisin avec le terbium).

6° - Yttrium

L'yttrium a été utilisé à titre de comparaison avec la famille des lanthanides. En effet, l'yttrium présente, à une couche électronique près, la même structure électronique que le lanthane, et a des propriétés chimiques très proches des terres rares. La relation $i_p = f(Y)$ est linéaire, mais possède une faible pente.

La figure 22 représente le comportement pulsopolarographique de l'yttrium dans la gamme de 10^{-5} , 10^{-4} mole par litre.

7° - Comparaison des courbes $i_p = f(C)$ entre le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le dysprosium et l'yttrium

Les courbes $i_p = f(C)$ des terres rares indiquées ci-dessus sont représentées sur les figures 23 et 24.

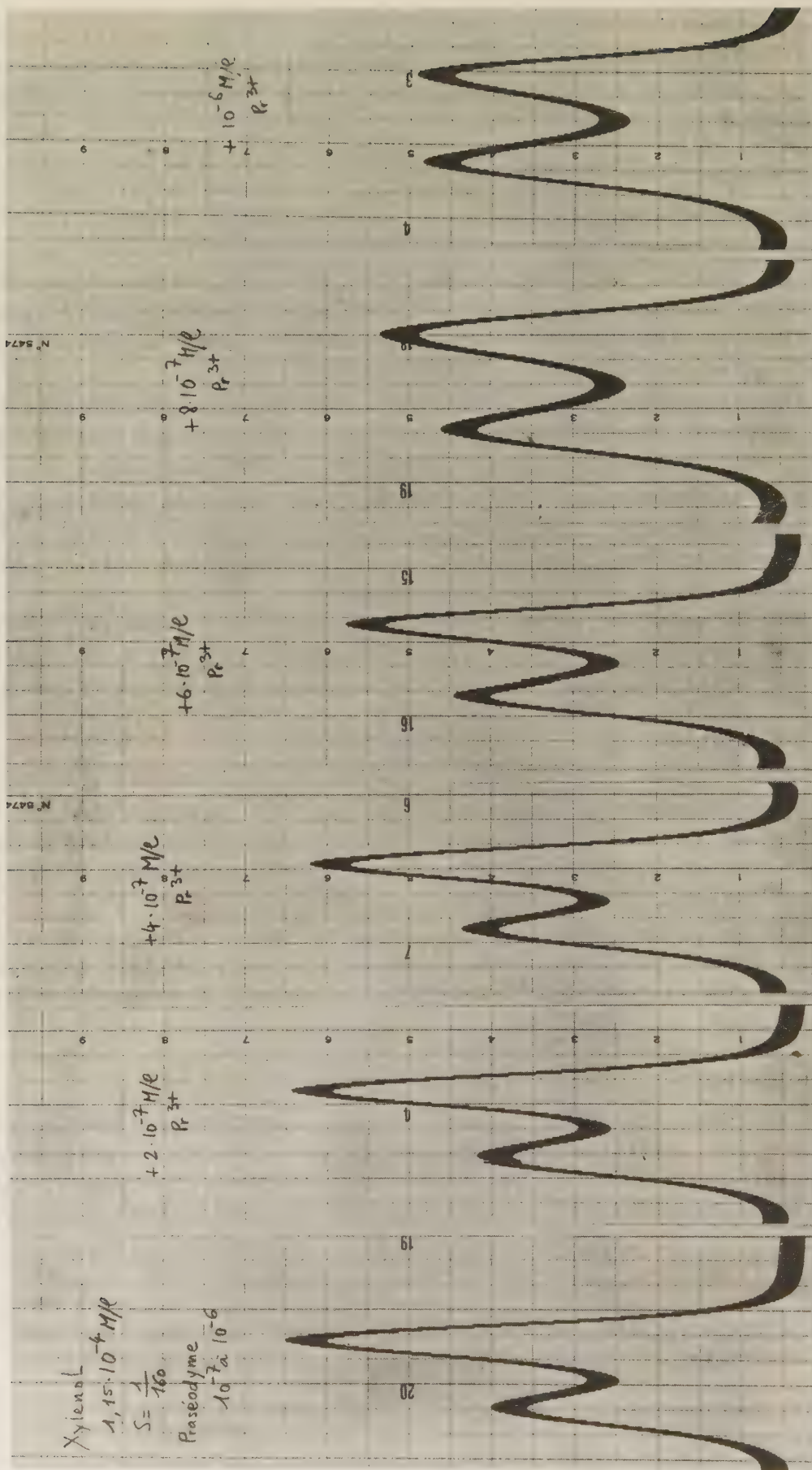


Figure 17

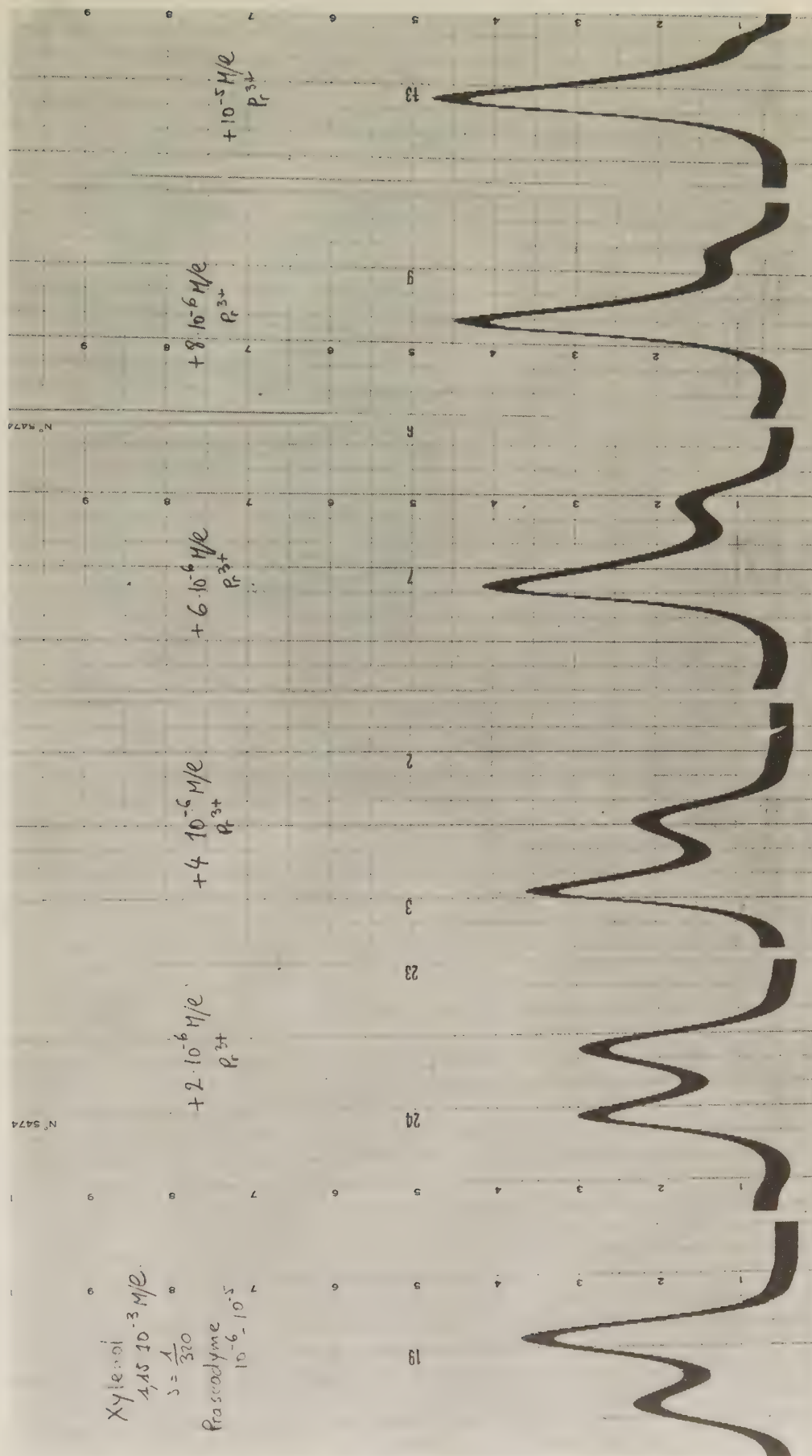


Figure 18

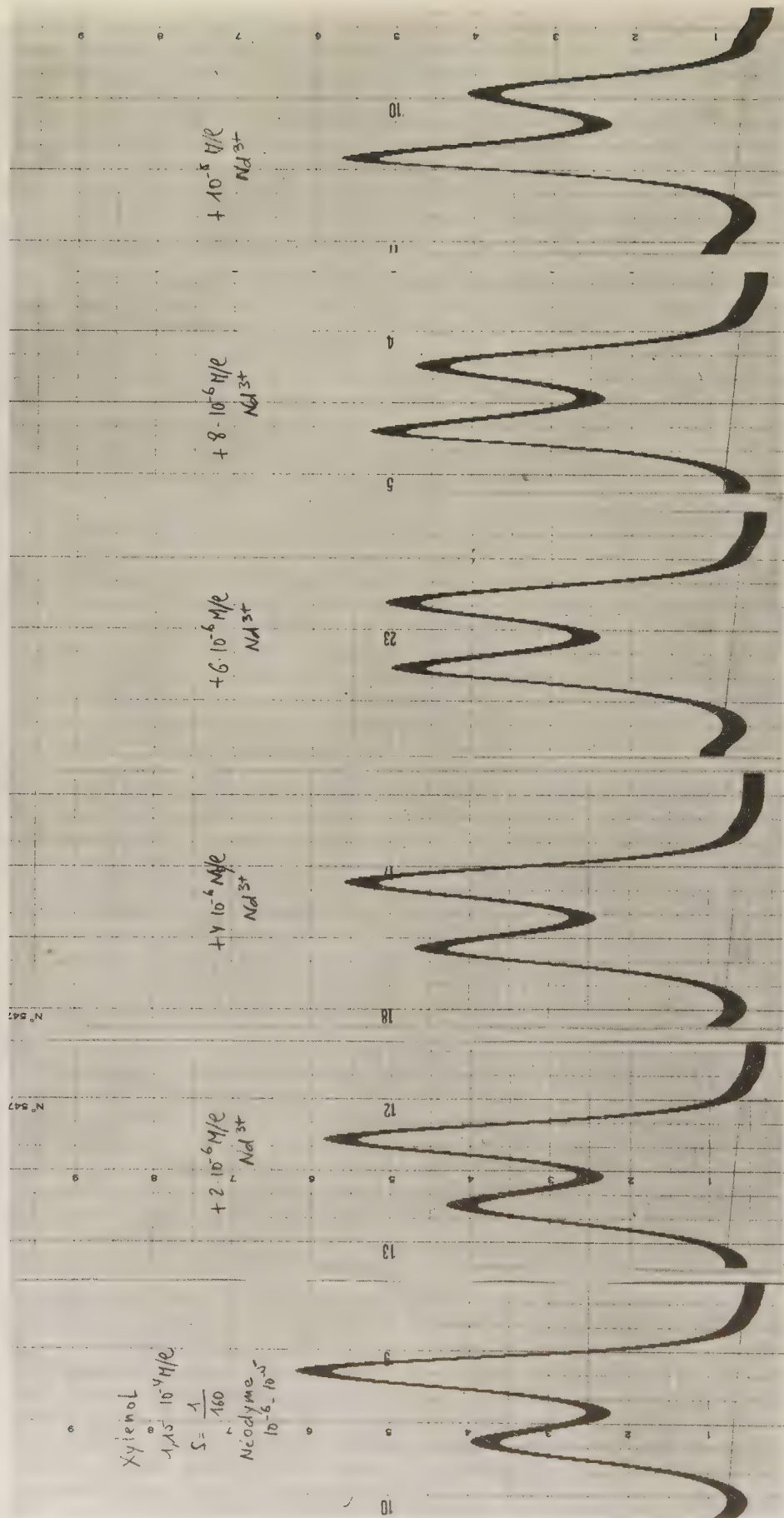


Figure 19

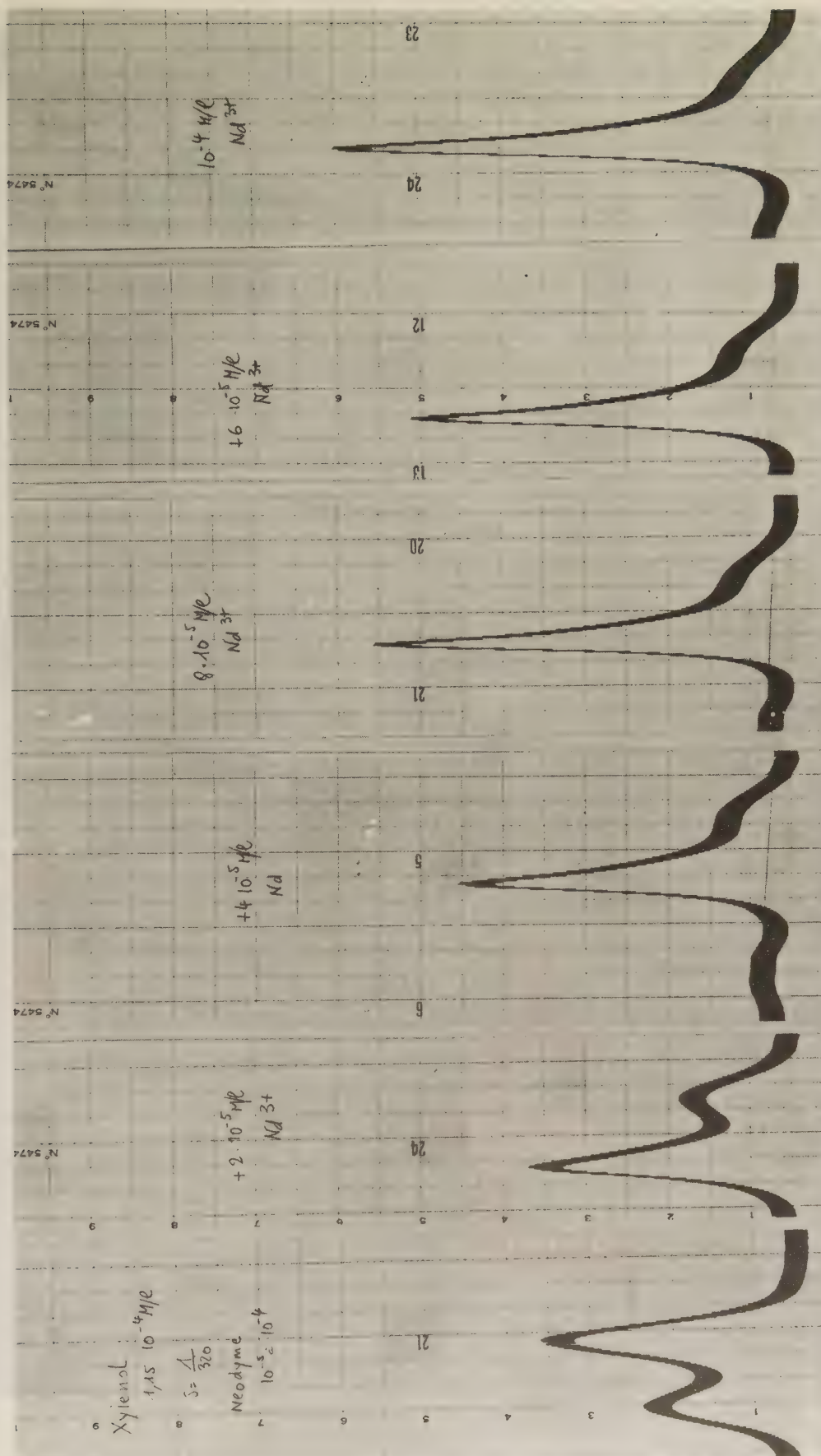


Figure 20

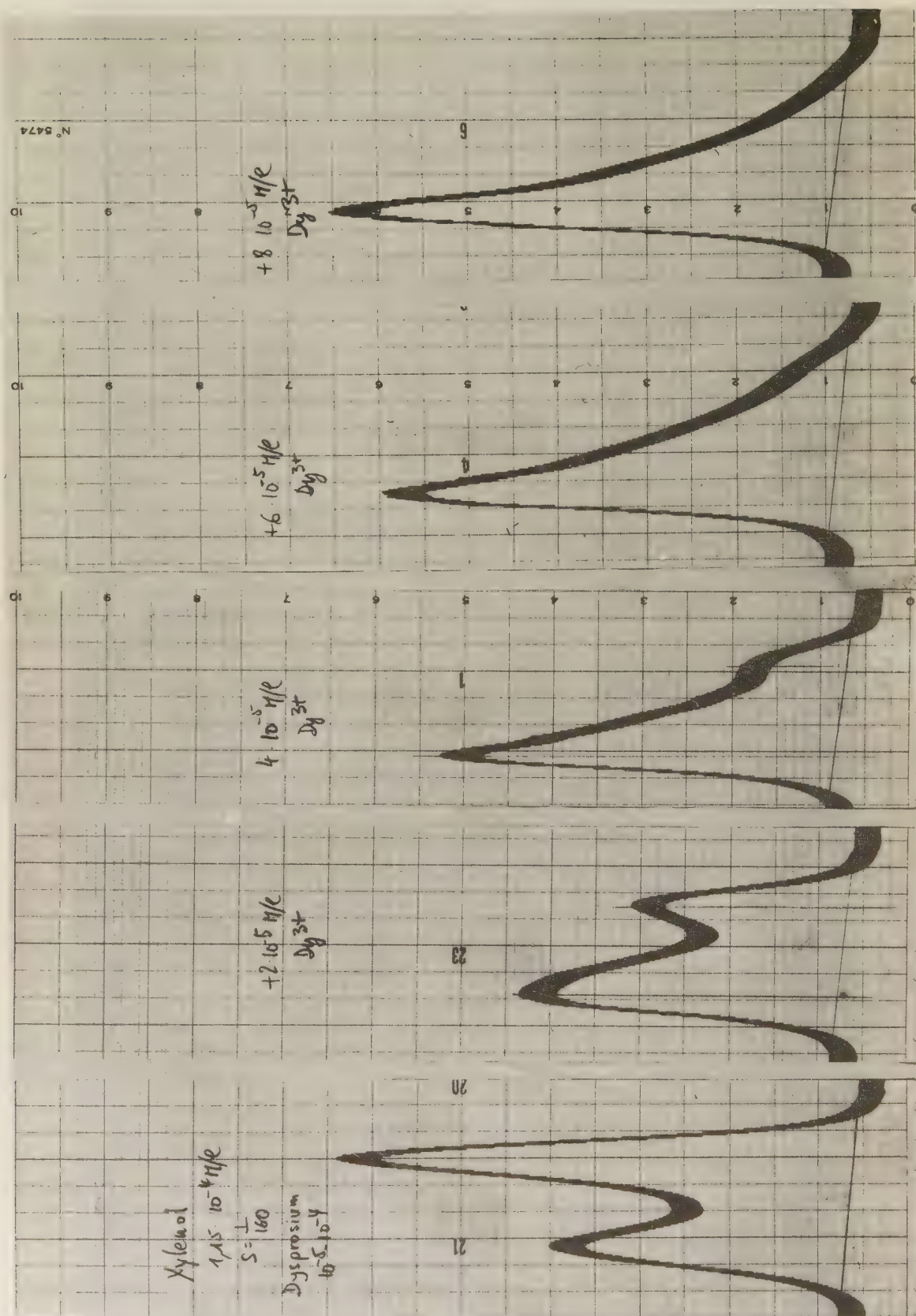


Figure 21

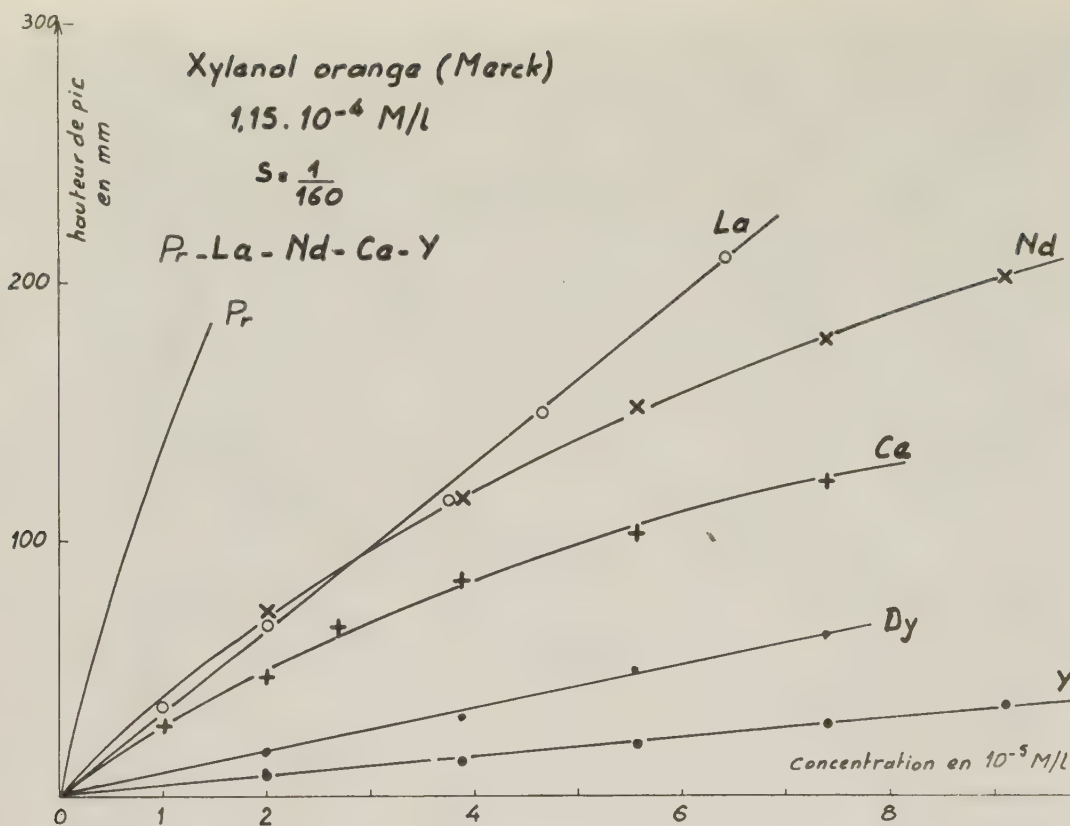


Figure 23

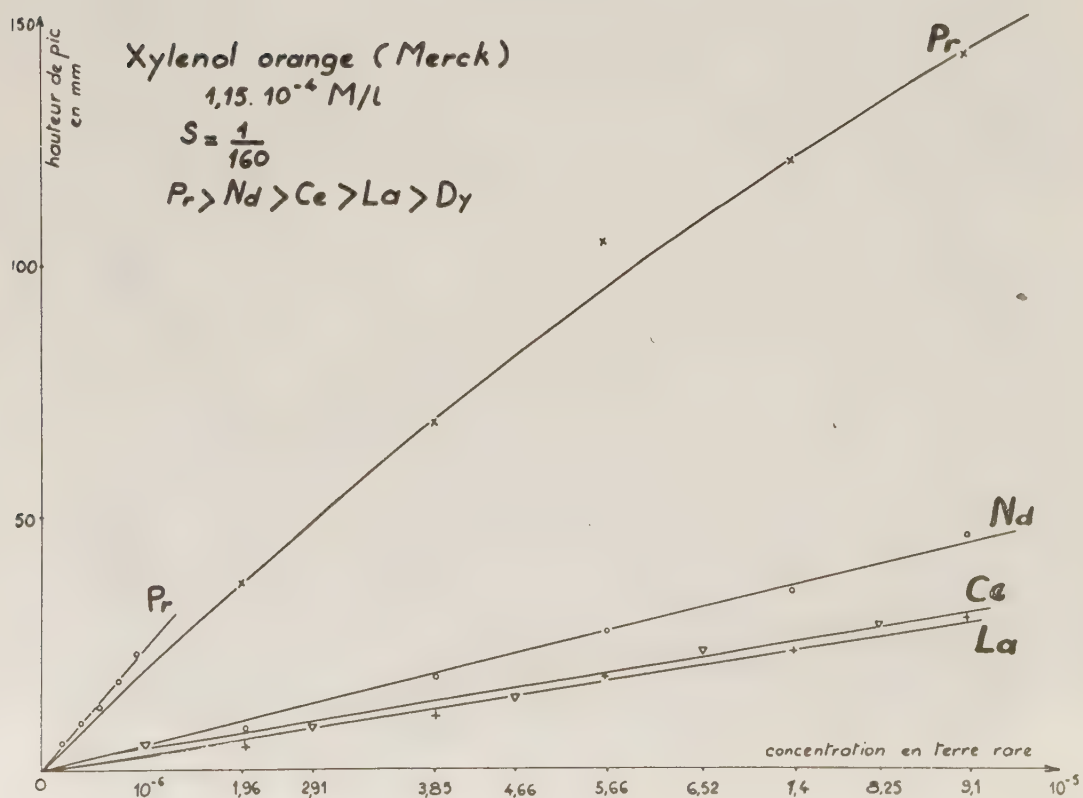


Figure 24

On peut classer ces courbes selon leur pente dans le sens décroissant :

Pr > Nd > La > Ce > Dy > Y (pour les faibles concentrations)

ou Pr > La > Nd > Ce > Dy > Y (pour des concentrations plus fortes).

B - Xylénol orange à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mole par litre

Les polarogrammes sont toujours disposés de la même façon :

1° - Europium

L'euporium est le plus sensible de ce deuxième groupe et présente une relation $i_p = f(Eu)$ linéaire de 10^{-6} à 10^{-4} mole par litre. On peut examiner les polarogrammes sur les figures 25 et 26.

2° - Gadolinium

Le gadolinium est sensiblement linéaire jusqu'à 10^{-5} mole par litre puis s'incurve pour des concentrations supérieures, comme on peut le remarquer sur la figure 27.

3° - Terbium

Le terbium est légèrement moins sensible que le gadolinium, mais présente une courbe $i_p = f(C)$ de même forme. Le tracé des polarogrammes est donné sur les figures 28 et 29.

4° - Dysprosium

Le dysprosium, déjà étudié en présence de xylénol orange à $1,15 \cdot 10^{-4}$ mole par litre, donne, avec une concentration de réactif de $2,3 \cdot 10^{-4}$ mole par litre, une réaction $i_p = f(c)$ linéaire jusqu'à 10^{-5} mole par litre $[Dy^{3+}]$, au-delà, la courbe s'incurve légèrement. On peut remarquer qu'avec cette concentration double en XO, la pente de $i_p = f(C)$ est légèrement plus forte.

Trois reproductions montrent les polarogrammes tracés, que l'on peut voir sur les figure 30 et 31.

5° - Triade des thulium, ytterbium et lutécium

Ces éléments ne sont absolument plus sensibles à la méthode, après une très faible augmentation du pic analytique, on obtient très rapidement un palier, comme le montre la figure 32.

Toutefois, si l'on veut établir un classement, on peut remarquer que le pic P_1 du XO diminue un peu plus vite avec l'addition d'ajout de thulium qu'avec les ajouts de l'yterbium et du lutécium. Ces deux derniers présentent des polarogrammes suffisamment voisins pour que le classement se montre difficile (figure 33).

6° - Comparaison des courbes $i_p = f(C)$ pour l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium

Les figures 34 et 35 indiquent sur un même diagramme les courbes $i_p = f(C)$ des éléments indiqués ci-dessus.

On peut, comme dans le cas précédent, classer les courbes selon leurs pentes.

On a alors : Eu > Gd > Tb > Dy > Tm > Yb > Lu.

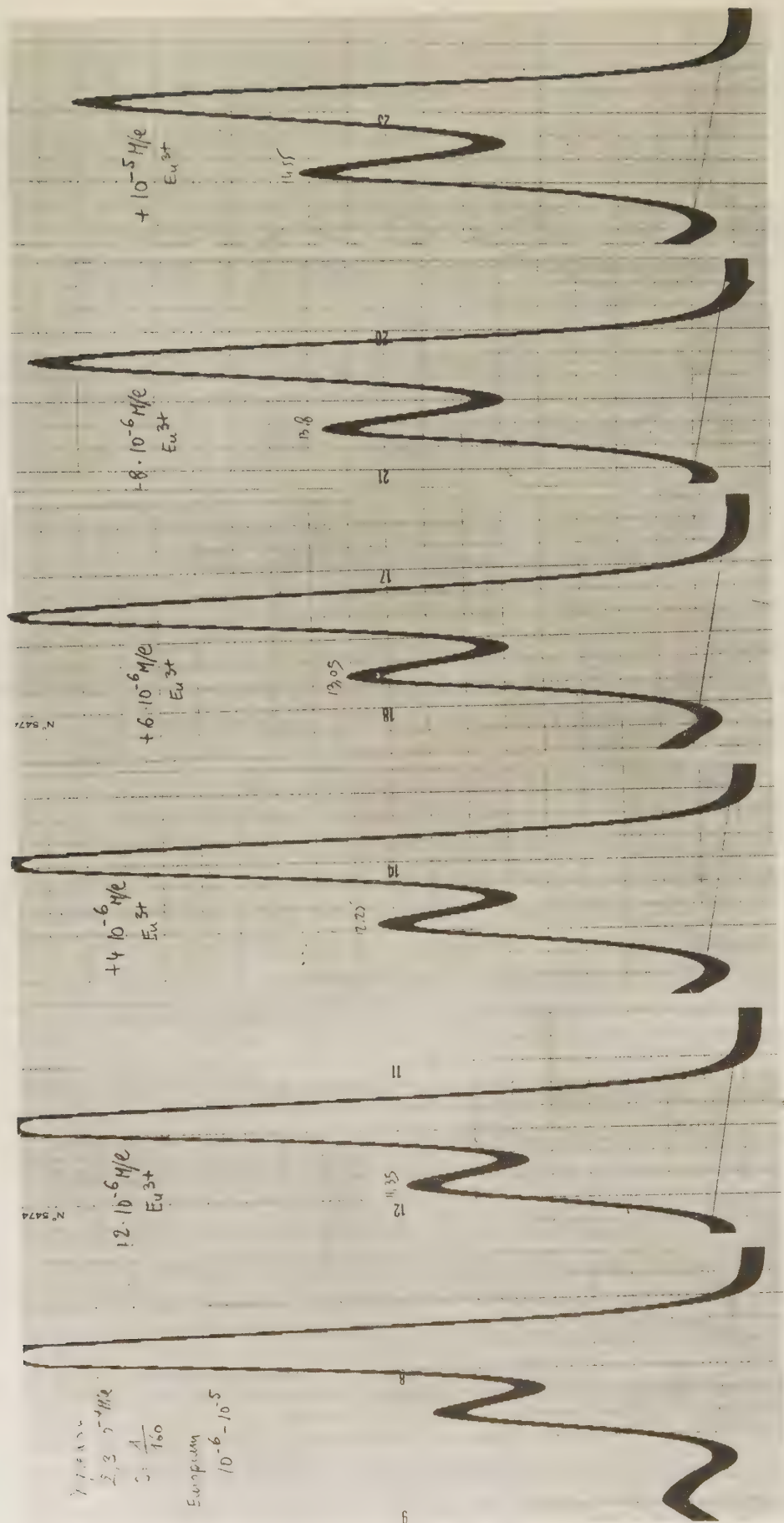


Figure 25

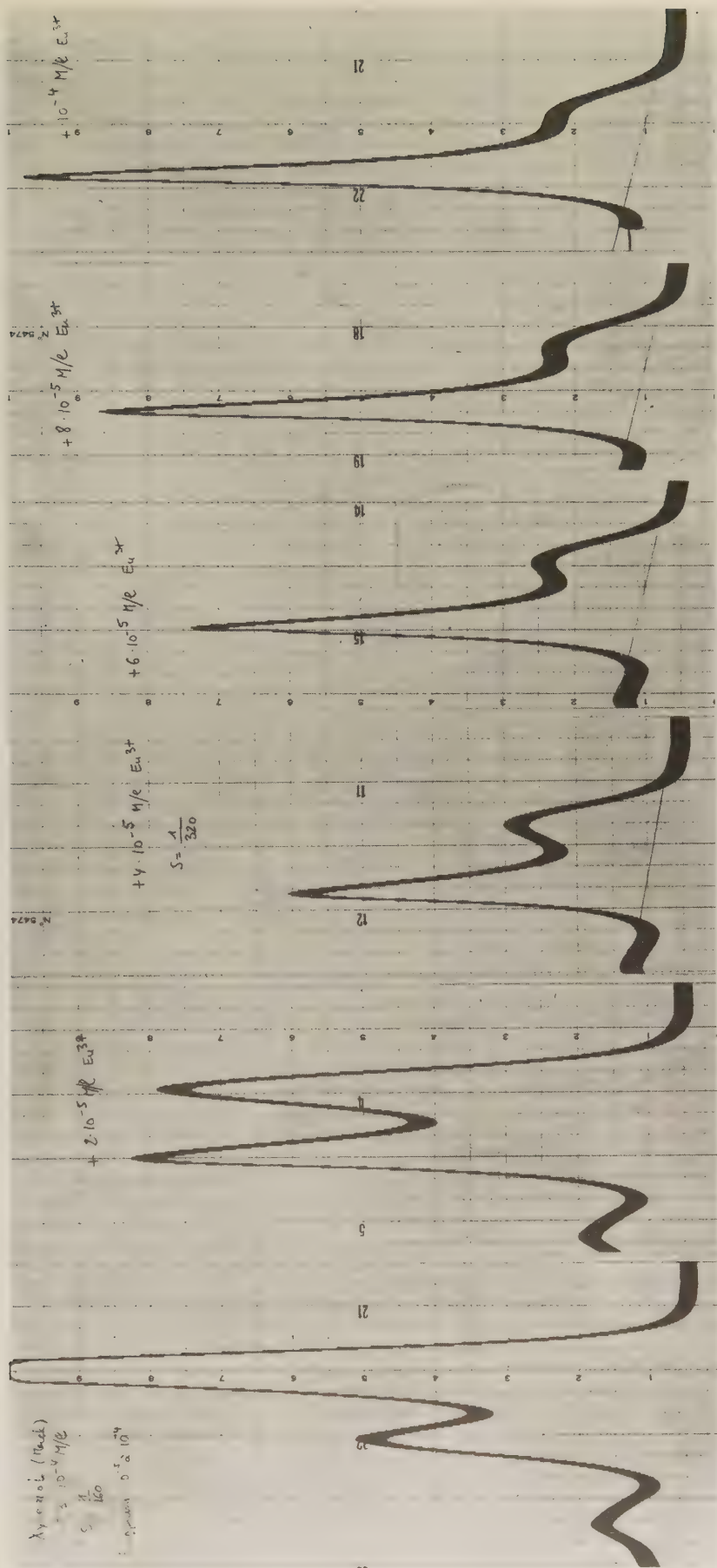


Figure 26

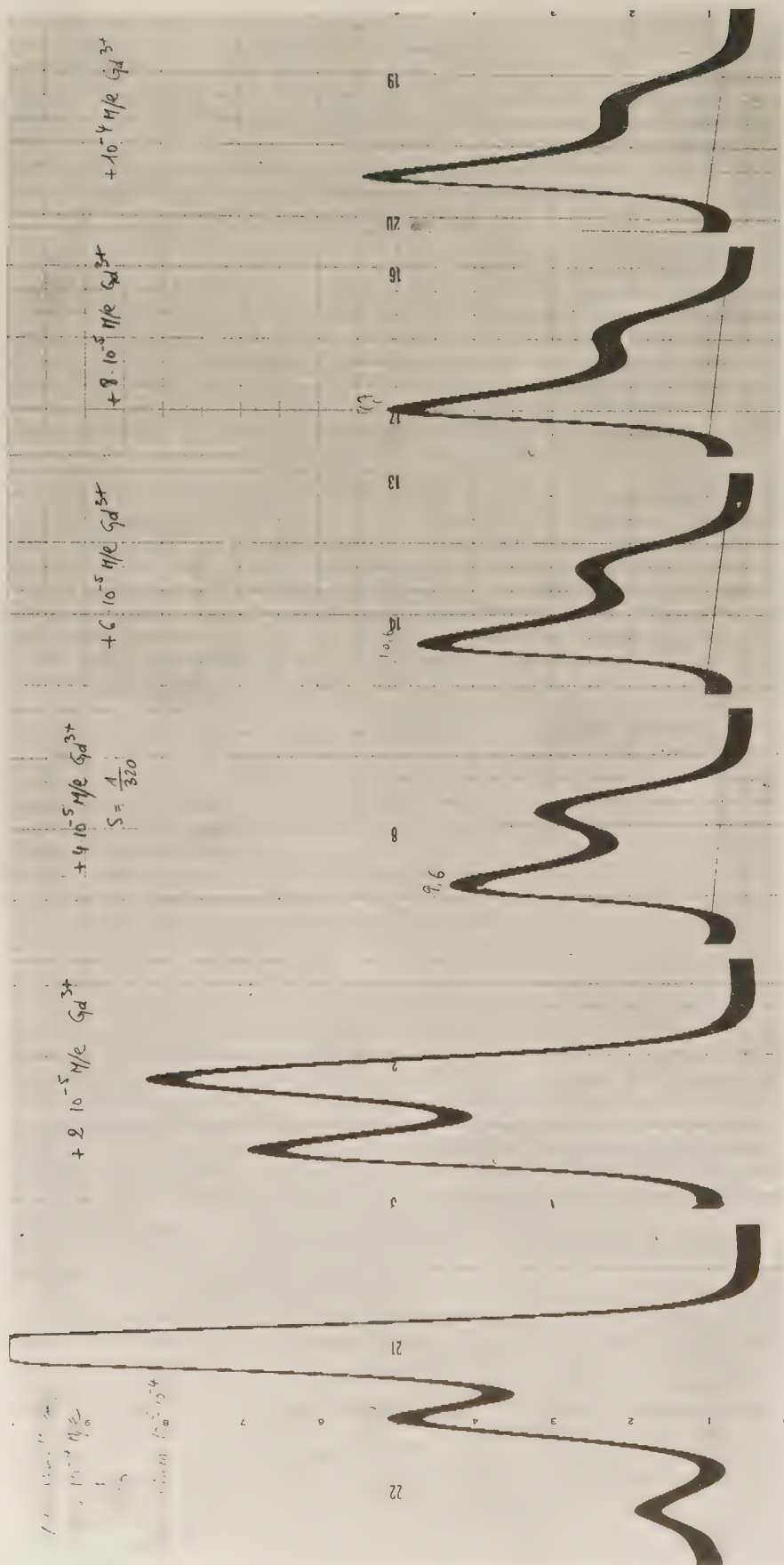


Figure 27

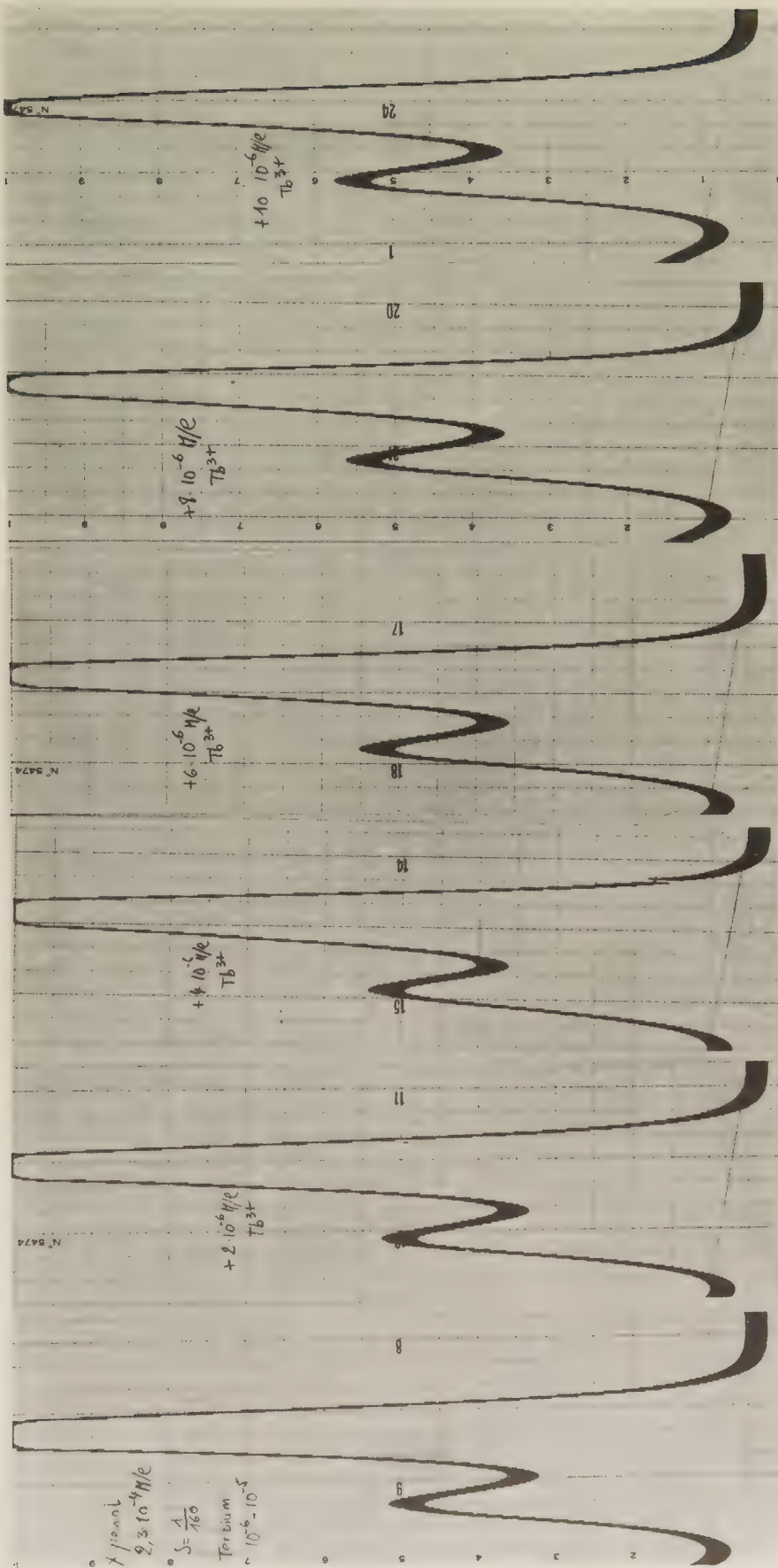


Figure 28

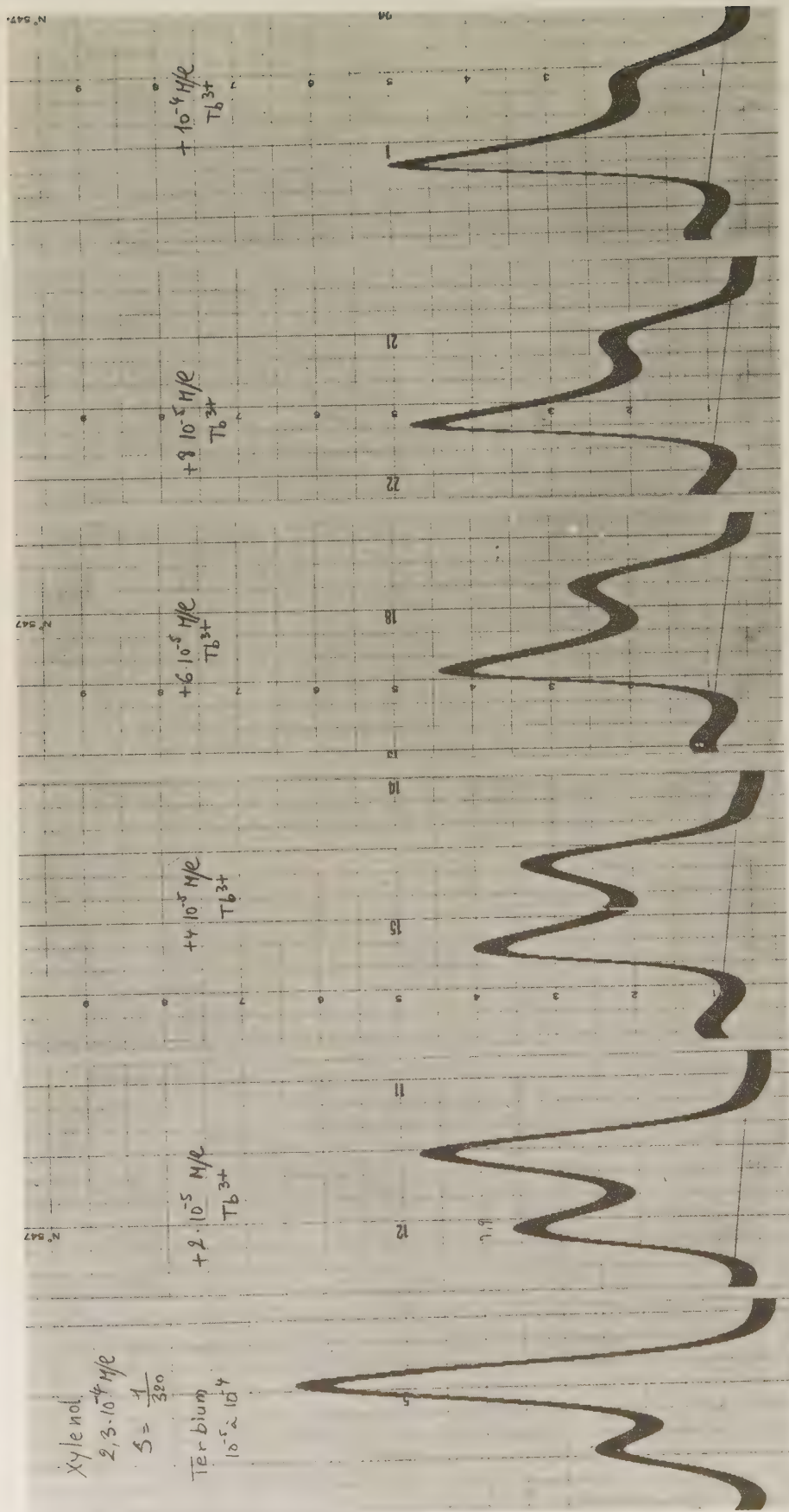


Figure 29

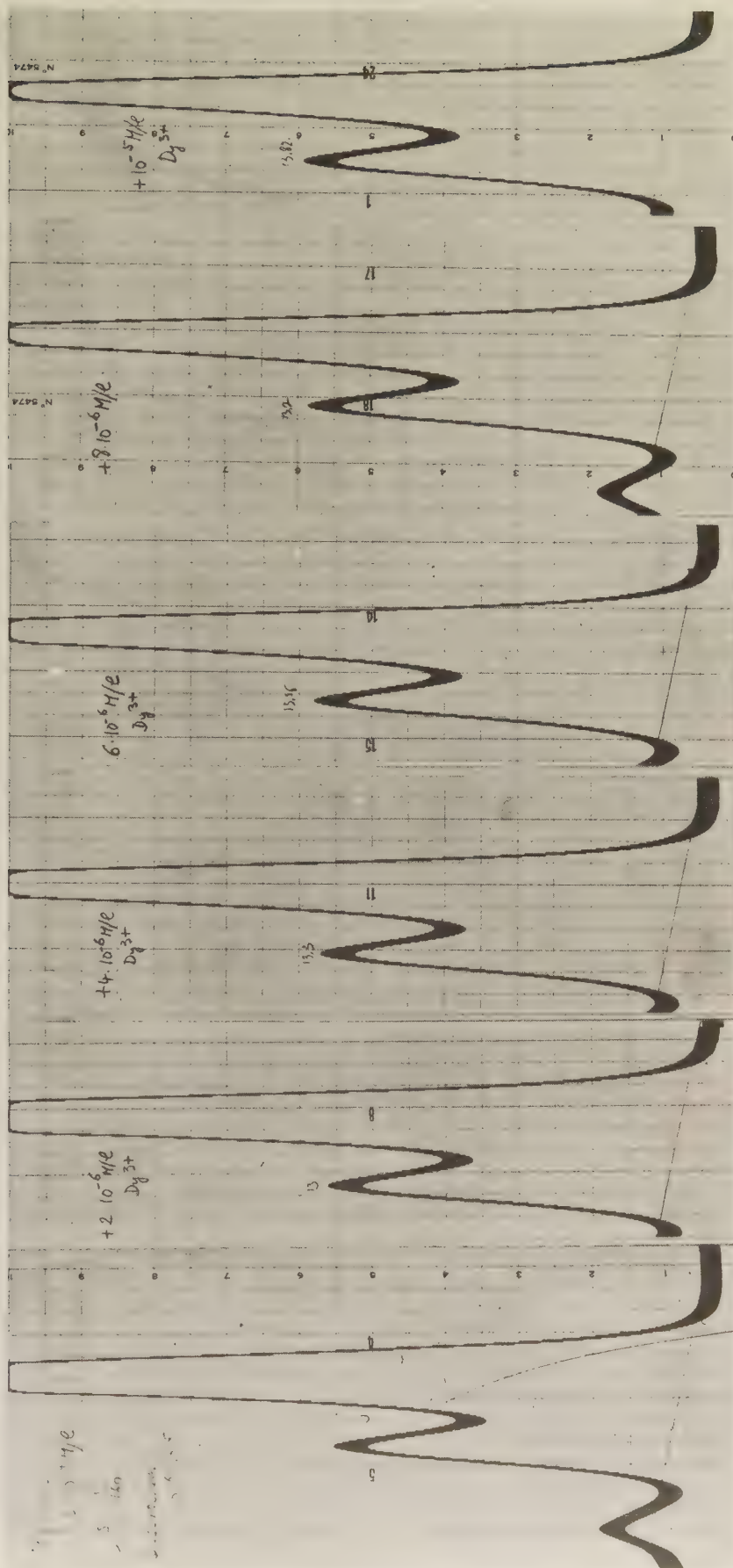


Figure 30

λ_{max}
 λ_{min}
 λ_{avg}
 λ_{eff}

$f_{\text{max}} = 10^4 \text{ Hz}$

$f_{\text{min}} = 10^3 \text{ Hz}$

$f_{\text{avg}} = 10^3 \text{ Hz}$

$f_{\text{eff}} = 10^3 \text{ Hz}$

$2 \cdot 10^3 \text{ Hz}$

$4 \cdot 10^3 \text{ Hz}$

$6 \cdot 10^3 \text{ Hz}$

$8 \cdot 10^3 \text{ Hz}$

$10 \cdot 10^3 \text{ Hz}$



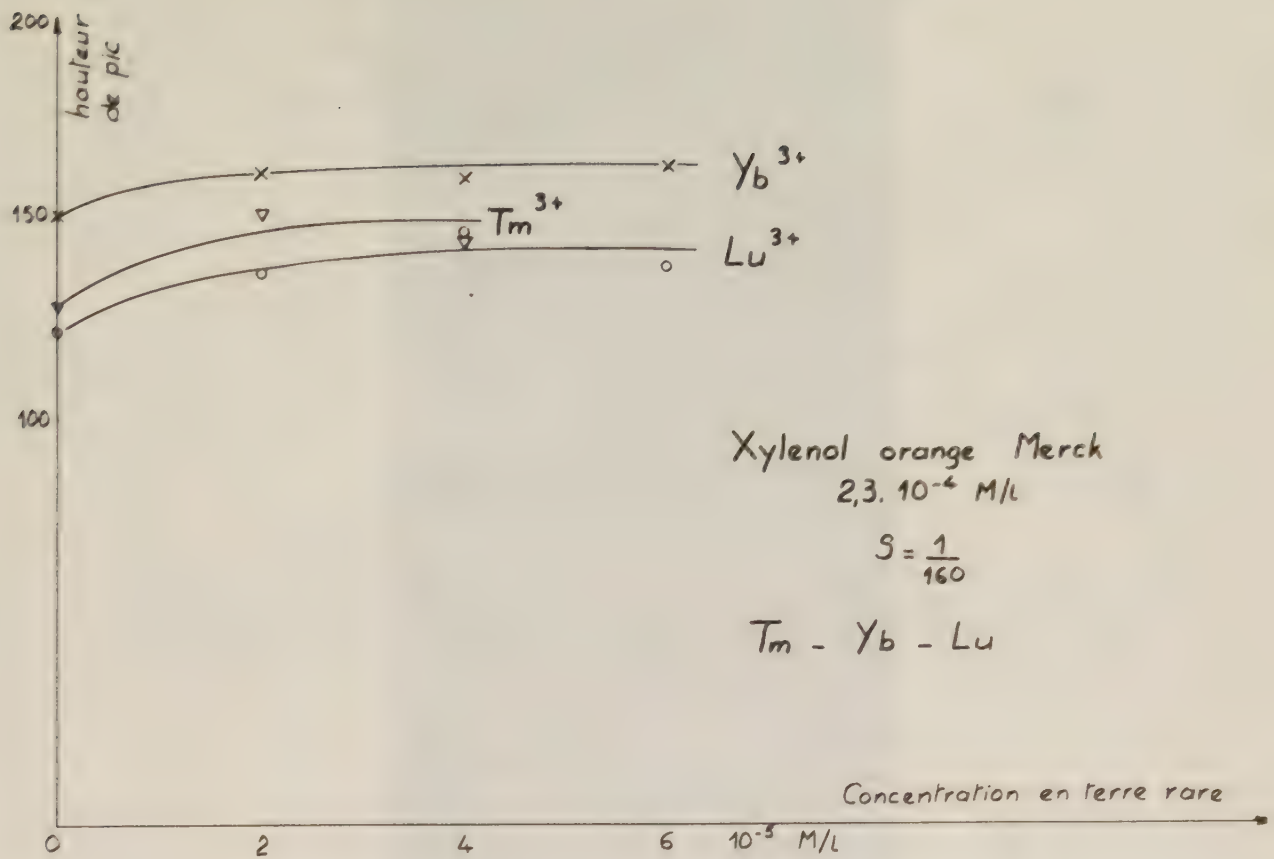


Figure 32

C - Comparaison globale des pentes $i_p = f(C)$

A l'aide des courbes du dysprosium, on peut classer l'ensemble des courbes $i_p = f(C)$ tracées ci-dessus.

On obtient :

Pr > Eu > Nd > La > Ce > Gd > Tb > Dy > Tm > Yb > Lu.

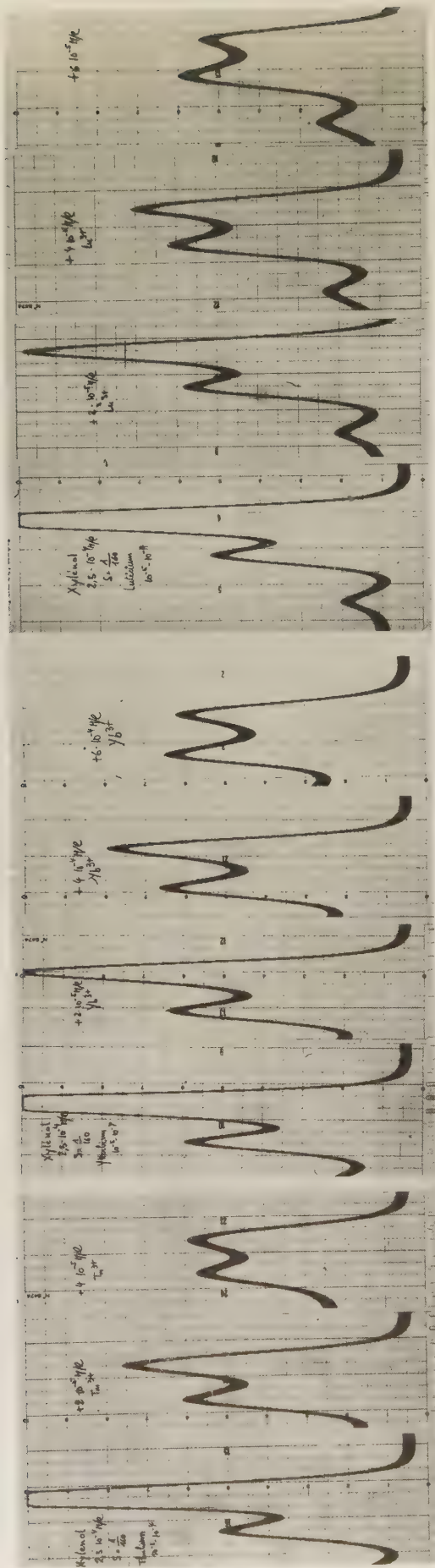


Figure 33

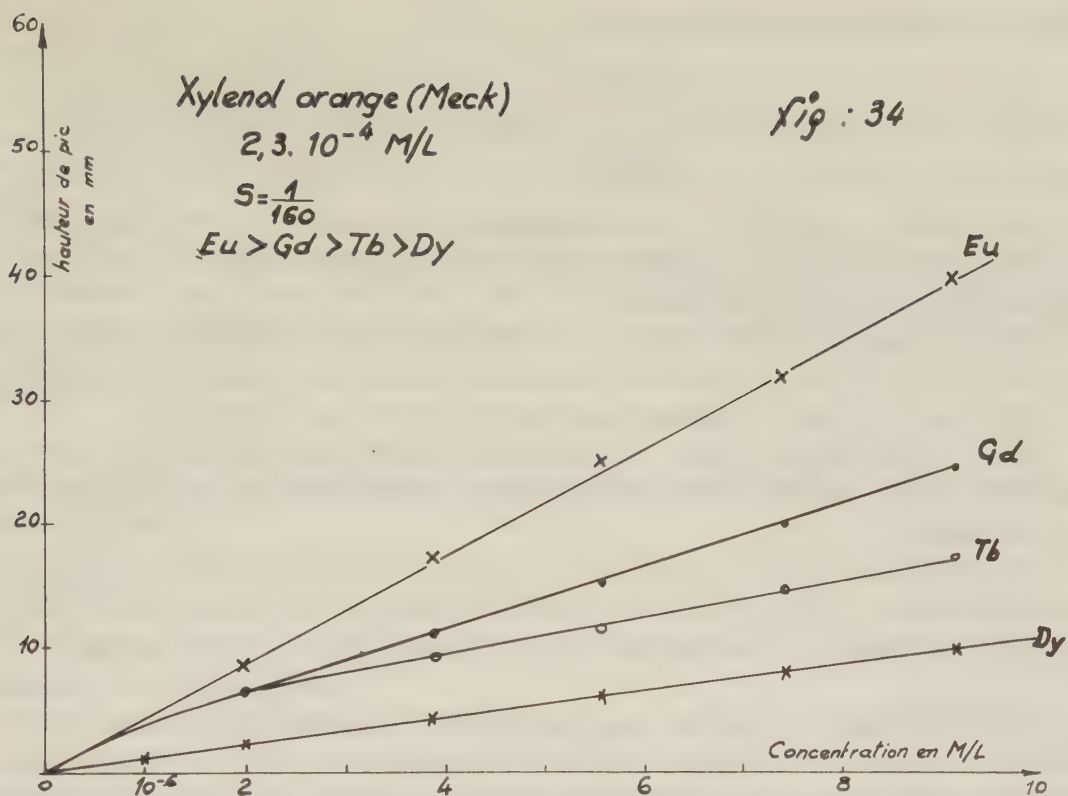


Figure 34

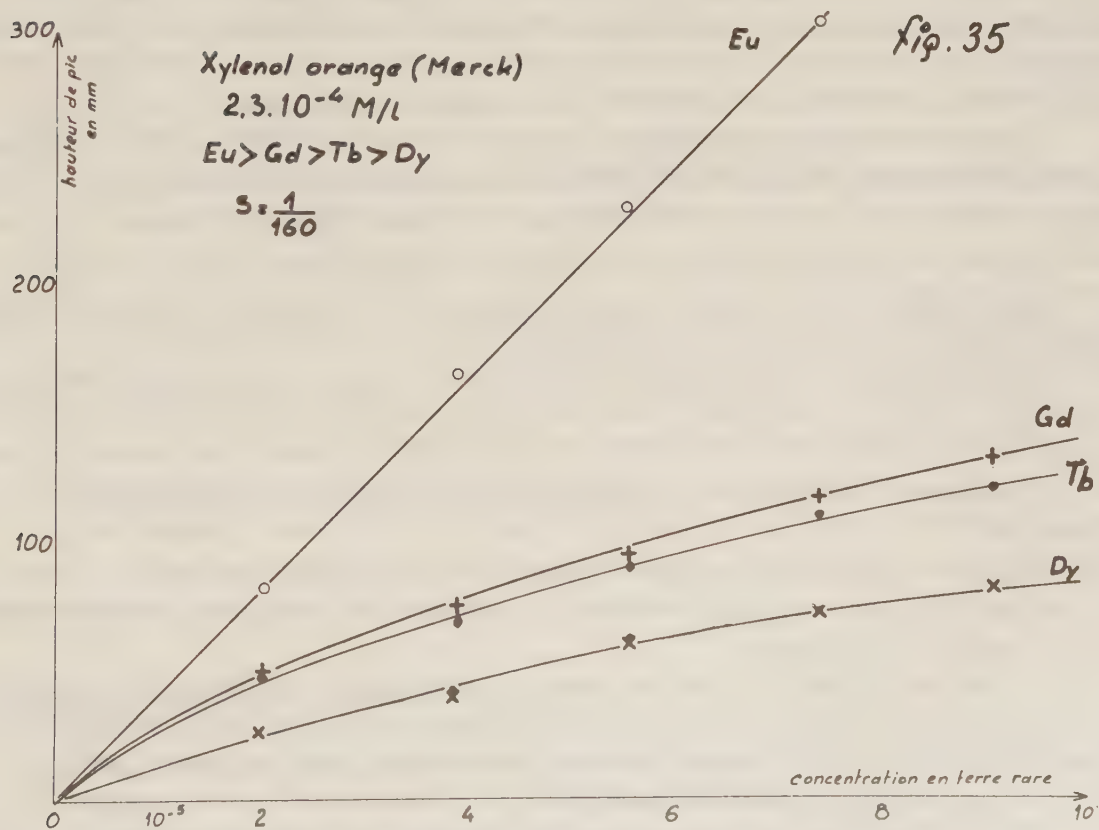


Figure 35

Conclusion sur l'étude des terres rares

Toutes les terres rares étudiées, qui ont pu donner une relation $i_p = f(C)$, nous permettent un classement entre elles puisqu'elles ont des pentes $i_p = K B a C$ ou des paramètres de courbes $i_p = \frac{K B a C}{1 + 2 B C}$ qui ne diffèrent entre elles que par les termes d'adsorption et le facteur d'encombrement moléculaire à l'état adsorbé. Il est assez vraisemblable que le paramètre pouvant nettement varier d'une terre à l'autre, représente le terme d'adsorption.

On peut remarquer que cette série de terres rares, classées dans l'ordre des pentes de $i_p = f(C)$ décroissantes, donne une série qui se place à quelques exceptions près, dans l'ordre croissant des numéros atomiques [99].

Pour essayer d'expliquer ce classement remarquable on peut utiliser le raisonnement tenu par PAULING concernant les métaux de transition. PAULING a défini l'effet de caractère "d".

C'est l'apparition des électrons 4 s avant les électrons 3 d dans le remplissage électronique, ceux-ci ne s'introduisant que dans la série des métaux de transition. Cette "bande d" pouvant mettre en réserve des électrons venus de l'extérieur.

On peut donc parler, dans le cas des terres rares, d'effet de caractère "f", de façon analogue au caractère "d". Il s'agit bien sûr des électrons 4 f alors que le cortège périphérique est constitué d'électrons 6 s, mais l'écart énergétique est sensiblement plus faible qu'entre les électrons 3 d et 4 s des métaux de transition (première série).

EMSCHWILLER [118] précise que l'activité catalytique doit être une fonction directe de ce caractère d, mais aussi que l'énergie d'adsorption des réactifs est elle-même fonction de ce caractère d. Cet effet de caractère f des terres rares pourrait très bien expliquer l'ordre de classement des courbes $i_p = f(C)$ puisque seuls les termes d'adsorption différents autorisent ce classement.

Il est intéressant d'indiquer d'ailleurs que BUDESINSKY [120] [121] a obtenu des coefficients d'absorption moléculaires en spectrophotométrie d'adsorption visible, qui permettent aussi un classement, que l'on peut donner :

Ho > Tm > Er > Dy > Lu > Sm > Nd > Eu > Yb > Gd > Ce > Tb > La.

Cette fois-ci les coefficients d'extinction moléculaire croissent avec les numéros atomiques, à quelques inversions près.

Pour reprendre le classement donné par les pentes des courbes $i_p = f(C)$:

Pr > Eu > Nd > La > Ce > Gd > Tb > Dy > Tm > Yb > Lu

On remarque deux séries d'inversion par rapport à la progression des numéros atomiques :

Pr et Eu présentent une pente nettement plus forte que l'ordre normal.

La et Ce présentent une pente plus faible que celle que l'on pourrait avoir dans l'ordre des numéros atomiques.

On peut déjà indiquer que Eu comme Ce possèdent des valences inhabituelles chez les terres rares. En effet, l'euprium peut prendre la valence 2+ et le cérium la valence 4+, ces écarts peuvent sinon expliquer, du moins permettre de comprendre leur comportement différent.

On peut conclure en relevant que l'utilisation du xylénol orange permet une détermination assez sensible d'un bon nombre de terres rares, dans la gamme

2.10^{-6} à 10^{-4} mole par litre en général. Mais il est possible de doser le praséodyme jusqu'à environ 4.10^{-7} mole par litre.

Il est également possible de doser un mélange de deux terres rares connues (avec des pentes nettement différentes).

Remarque :

Il est intéressant de rappeler que, dans les publications précédentes on avait pu mesurer avec cette méthode, mais en utilisant un autre complexant le solochrome violet, des teneurs en ions uranyles de l'ordre de 4.10^{-8} mole par litre [98] [125].

ETUDE D'UNE CINETIQUE D'ELECTRODE A L'AIDE DE LA POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS INTEGRALE (NORMALE)

A - Introduction

BARKER [126] a déjà suggéré l'utilisation de la polarographie intégrale en cinétique électrochimique.

En effet, les courbes ne diffèrent pas de celles tracées en polarographie classique, du moins au premier examen. En fait le temps de la mesure est plus faible et le courant de charge de la couche double est pratiquement éliminé.

Cette différence de temps de mesure permet donc d'atteindre les constantes de vitesse plus rapides que ne le permet la polarographie classique.

La détermination des paramètres cinétiques de la réaction d'électrode à partir des courbes intensité-potentiel s'effectue exactement de la même façon que KOUTECKY [23] l'a indiqué pour l'analyse de vagues polarographiques irréversibles.

CHRISTIE, PARRY et OSTERYOUNG [127] sont les premiers à avoir appliqué cette méthode en polarographie à impulsions intégrale. Ils ont étudié la cinétique de décharge du zinc, dans diverses solutions électrolytiques de NaNO_3 .

Leur appareil est légèrement différent de celui de BARKER (le nôtre) car les gouttes tombent essentiellement par action mécanique et ces auteurs effectuent une mesure directe du courant instantané de 20 et 40 ms après le début de l'impulsion (durée totale : 40 ms). Notre appareil n'indique qu'un courant moyen entre 20 et 40 ms mais après intégration, on peut affecter la valeur du temps moyen de 29 ms et considérer que la mesure donne le courant instantané pour 29 ms. L'appareil de BARKER permet d'enregistrer des polarogrammes avec chute de goutte naturelle, ce régime de goutte nous permet d'amplifier le domaine de potentiel (1 volt en 1 heure).

Nous nous proposons de retrouver avec notre appareil les valeurs données dans la littérature. Toutefois, la climatisation du laboratoire ne nous permet pas de travailler avec une température constante au-dessous de 30°C ; c'est donc à cette température que nous ferons toutes les mesures.

B - Expression de la constante de vitesse

On introduit dans la relation donnant le courant en polarographie intégrale, l'expression de la constante de vitesse apparente du système.

Cette expression est obtenue lorsque les vitesses des réactions d'oxydation et de réduction sont égales. Dans ce cas, le potentiel a une valeur particulière:

c'est le potentiel d'équilibre.

$$E_e = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{C_o^\circ}{C_r^\circ} \right] \quad (151)$$

E_o = potentiel normal apparent.

Lorsque $C_o^\circ = C_r^\circ$ (voisinage de $E_{1/2}$) $E_e = E^\circ$

si l'équilibre est atteint

et s. : $D_o = D_r$ $E_e = E_o = E_{1/2}$

Calcul du courant en fonction de k_e

$$i = n F S C_o^\circ k_o \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \quad (38)$$

avec
$$Q = \frac{K_o}{D_o^{1/2}} + \frac{k_r}{D_r^{1/2}}$$

or
$$k_o = k_o^\circ \exp \left[\frac{-\alpha n F E}{R T} \right] \quad (152)$$

et
$$k_r = k_r^\circ \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F E}{R T} \right] \quad (153)$$

$$k_e = k_o^\circ \exp \left[\frac{-\alpha n F E^\circ}{R T} \right] = k_r^\circ \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F E^\circ}{R T} \right]$$

k_e = constante de vitesse à l'équilibre lorsque les concentrations en Ox et Red sont égales.

$$k_o = k_e \exp \left[\frac{(-\alpha n F)}{R T} (E - E^\circ) \right] \quad (154)$$

$$k_r = k_e \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E^\circ) \right] \quad (155)$$

De cette façon on peut exprimer Q :

$$Q = k_e \frac{\exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E^\circ) \right]}{D_o^{1/2}} + \frac{\exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E^\circ) \right]}{D_r^{1/2}} \quad (156)$$

$$i = n F S C_o^\circ k_e \exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E^\circ) \right] \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \quad (157)$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint (la cinétique électro-chimique ne limite pas l'équilibre) on peut appliquer la relation de NERNST. (c'est le cas vers le voisinage du palier de diffusion).

On peut donc écrire dans ce cas :

$$C_o^\circ = C_r^\circ \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right] \quad (158)$$

et
$$E_{1/2}^r = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \xi \quad (159)$$

si
$$\left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2} = \xi \quad E_{1/2}^r = E_{1/2} \text{ extrapolé de la zone réversible du polarogramme.}$$

On a alors :

$$\exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E^\circ) \right] = \xi^{+\alpha} \exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \right]$$

et
$$\exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E^\circ) \right] = \xi^{(\alpha-1)} \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \right]$$

$$i = n F S C_o k_e \xi^{+\alpha} \exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \right] \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \quad (160)$$

et :

$$Q = k_e \left[\xi^\alpha D_o^{-1/2} \exp \left[\frac{-\alpha n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \right] + \xi^{(\alpha-1)} \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \right] D_r^{-1/2} \right]$$

avec :
$$\theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \right]$$

$$Q = k_e \left[D_o^{\left(\frac{\alpha-1}{2}\right)} D_r^{\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} \theta^{-\alpha} + D_o^{\left(\frac{\alpha-1}{2}\right)} D_r^{\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} \theta^{(1-\alpha)} \right]$$

ou
$$= k_e D_o^{\left(\frac{\alpha-1}{2}\right)} D_r^{\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} \theta^{-\alpha} [1 + \theta] \quad (161)$$

et le courant est alors :

$$i = n F S C_o k_e \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \theta^{-\alpha} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \quad (162)$$

Si la réaction électrochimique est suffisamment rapide au $E_{1/2}$ et que la relation de NERNST est valable :

$$E \approx E_{1/2} \quad \text{on a } \theta \rightarrow 1$$

et

$$i = n F S C_o k_e \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Qt^{1/2}) \quad (163)$$

avec : $Q_t = 2 k_e D_o^{\left(\frac{\alpha-1}{2}\right)} D_r^{\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} t^{1/2}$

Lorsque $Q_t \rightarrow \infty$ on sait que

$$Q_t^{1/2} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \quad (99 \text{ B})$$

(161) peut s'écrire :

$$Q = k_e D_o^{-1/2} \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \theta^{-\alpha} (1 + \theta)$$

et lorsqu'on se trouve dans la zone de diffusion soit pour $E \ll E_{1/2}$
 $\theta \rightarrow 0$

et $Q = k_e D_o^{-1/2} \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \theta^{-\alpha} \quad (164)$

et avec (99 B) si on multiplie par $D_o^{1/2}$ on a :

$$k_e \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \theta^{-\alpha} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) = \frac{D_o^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}}$$

Le courant s'exprime comme (162)

$$i = n F S C_o k_e \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{\frac{\alpha}{2}} \theta^{-\alpha} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) \quad (162)$$

en régime de diffusion

$$i_d = n F S C_o \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2}$$

en divisant i par i_d

$$\frac{i}{i_d} = k_e \left[D_o^{\left(\frac{\alpha-1}{2}\right)} D_r^{\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} \theta^{-\alpha} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) \right] (\pi t)^{1/2} \quad (165)$$

et avec (161)

$$\frac{i}{i_d} = \frac{Q}{(1+\theta)} (\pi t)^{1/2} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) \quad (166)$$

Si $Q t^{1/2} > 10$, on a, avec (99 B) :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{1}{(1 + \theta)} \quad (167)$$

La relation (166) peut s'écrire :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{Q t^{1/2}}{1 + \theta} \pi^{1/2} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) \quad (166)$$

mais avec (161) on peut exprimer $kt^{1/2}$

$$\frac{k_e t^{1/2} \theta^{-\alpha}}{(D_o)^{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)} (D_r)^{\left(\frac{\alpha}{2}\right)}} = \frac{Q t^{1/2}}{(1 + \theta)} = k t^{1/2} \quad (168)$$

On calcule l'expression

$$(Q t^{1/2}) \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2})$$

$$\text{par } \frac{i}{i_d} \cdot \frac{(1 + \theta)}{\pi^{1/2}} = Q t^{1/2} \exp (Q^2 t) \operatorname{erfc} (Q t^{1/2}) \quad (169)$$

à l'aide d'une table on trouve $Q t^{1/2}$, puis $k t^{1/2}$ à l'aide de (168).

On calcule $k t^{1/2} = f(E)$ pour différentes valeurs de E (domaine de potentiel où la réaction est suffisamment rapide pour être considérée comme réversible).

$k t^{1/2}$ est relié au potentiel par (164) qui s'écrit avec les logarithmes :

$$\operatorname{Log} k = \operatorname{Log} k_e - \frac{\alpha}{2} \operatorname{Log} D_r - \frac{(1 - \alpha)}{2} \operatorname{Log} D_o - \frac{\alpha n F}{R T} (E - E_{1/2}^r) \quad (170)$$

t est connu.

La droite $\operatorname{Log} k = f(E)$ a pour pente $\frac{-\alpha n F}{R T}$ et permet de déterminer α lorsqu'on connaît n .

Lorsqu'on extrapole la droite pour $E = E_{1/2}^r$, on a l'expression finale de k_e :

$$\operatorname{Log} k_e = \operatorname{Log} k + \frac{\alpha}{2} \operatorname{Log} D_r + \frac{(1 - \alpha)}{2} \operatorname{Log} D_o \quad (171)$$

Si $D_r = D_o$, on a tout simplement :

$$\operatorname{Log} k_e = \operatorname{Log} k + \frac{1}{2} \operatorname{Log} D_o \quad (172)$$

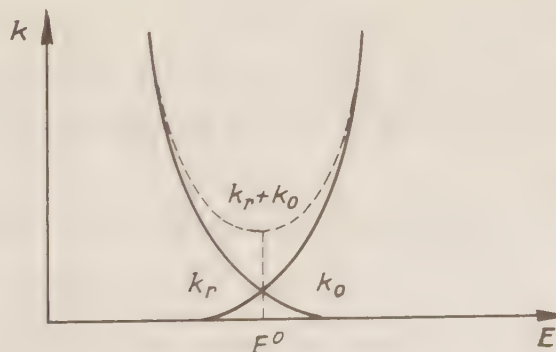
C - Détermination de $E_{1/2}^r$

Il est nécessaire de déterminer $E_{1/2}^r$ pour exprimer θ dans les expressions précédentes. On pourra extrapoler les zones de la courbe courant-tension où le système électrochimique peut être considéré comme très rapide :

Il s'agit des zones où la fonction $\exp (\lambda^2) \operatorname{erfc} (\lambda) = \frac{1}{\pi^{1/2} \lambda}$

Dans le cas qui nous intéresse : les réactions quasiment réversibles, le paramètre λ présente un minimum vers le E^0 .

Si nous représentons la distribution des constantes de vitesse avec le potentiel, nous avons :



Or, λ est proportionnel à $(k_r + k_o)$

Contrôlée par le transfert électronique au voisinage du $E_{1/2}$, la cinétique d'électrode est progressivement gouvernée par la diffusion lorsqu'on s'éloigne du $E_{1/2}^r$.

Ainsi, si $E \gg E^\circ$ ou $E \ll E^\circ$

on a : $Qt^{1/2} \rightarrow \infty$ ($Qt^{1/2} > 10$)

Il en résultera que le pied de la courbe et le palier de diffusion peuvent permettre d'atteindre $E_{1/2}^r$ par extrapolation.

Calcul permettant d'atteindre $E_{1/2}^r$

$$i = i_d \left[\frac{\pi t}{D_o} \right]^{1/2} k_o \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) \quad (173)$$

avec : $i_d = n F S C \left[\frac{D_o}{\pi t} \right]^{1/2}$

avec (154) $k_o = k_e \theta_1^{-\alpha}$ en prenant (154) et (155)

$$(155) \quad k_r = k_e \theta_1^{(1-\alpha)} \quad \text{et} \quad \theta_1 = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right] \quad (174)$$

puis $Q = \frac{k_o}{D_o^{1/2}} + \frac{k_r}{D_r^{1/2}}$

On peut écrire :

$$Q = \frac{k_e}{D_o^{1/2}} \theta_1^{-\alpha} \left[1 + \theta_1 \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2} \right] \quad (175)$$

Si k_o et k_r sont suffisamment grands l'un en présence de l'autre, k_e sera élevé et le minimum Q ne correspondra pas à un contrôle de cinétique d'électrode (pour $Qt^{1/2} \rightarrow 0$) mais à un contrôle mixte cinétique d'électrode-diffusion.

Q sera minimum pour E_e , soit E° si $C_o = C_r$

Soit : $\theta = 1$

Dans ce cas, le minimum de $Qt^{1/2}$ est :

$$Qt^{1/2} = \frac{2 k_e t^{1/2}}{D_o^{1/2}} \quad \text{si} \quad D_o = D_r \quad (176)$$

donc pour $i \rightarrow 0$; ($E \gg E^\circ$) ; $Qt^{1/2} \rightarrow \infty$

$i \rightarrow i_d$; ($E \ll E^\circ$) ; $Qt^{1/2} \rightarrow \infty$

Dans le cas de systèmes totalement irréversibles pour des $i \rightarrow 0$ (mesurables) $Qt^{1/2}$ est encore très faible et voisin du minimum,

$$Qt^{1/2} \rightarrow \frac{2 k_e t^{1/2}}{D_o^{1/2}} \rightarrow \epsilon$$

si k_e est faible.

Lorsque $Qt^{1/2} > 2$, on peut développer en série la fonction $\exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda)$

et prendre les deux premiers termes à 2,5 % près.

Donc, dans ce cas on a :

$$i = i_d \frac{k_o}{D_o^{1/2} Q} \left[1 - \frac{1}{2 Q^2 t} \right] \quad (177)$$

soit, avec (154)

$$\frac{i}{i_d} = \frac{1}{\theta \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}} \left[\frac{1}{\frac{1}{\theta \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}} + 1} \right] \left[1 - \frac{1}{2 Q^2 t} \right]$$

k_e et $\theta^{-\alpha}$ s'éliminent.

En logarithme, on a :

$$\text{Log } \frac{i}{i_d} = \left[- \frac{nF}{RT} (E - E^o) \right] - \frac{1}{2} \text{Log } \left[\frac{D_o}{D_r} \right] + \text{Log } \left[1 - \frac{1}{2 Q^2 t} \right] - \text{Log } \left[\frac{1}{\theta \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}} \right]$$

$$\text{or : } \left[\frac{nF}{RT} (E - E^o) \right] + \frac{1}{2} \text{Log } \left[\frac{D_o}{D_r} \right] = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \quad (159)$$

donc :

$$\text{Log } \left[\frac{i}{i_d} \right] = - \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \right] + \text{Log } \left[1 - \frac{1}{2 Q^2 t} \right] - \text{Log } \left[1 + \frac{1}{\theta \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}} \right] \quad (178)$$

lorsque $E \gg E^o$, $(\theta + \infty)$ et $Q \rightarrow \infty$

si on pose la limite :

$$Qt^{1/2} > 10 \quad \text{et} \quad \theta = 100$$

$$\text{on a : } \theta \gg 1 \quad \text{et} \quad Q^2 t \gg 1$$

On peut donc développer les termes logarithmiques en série,

$$\text{d'où : } \text{Log } \left[\frac{i}{i_d} \right] = - \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \right] - \left[\frac{1}{\theta \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}} \right] - \left[\frac{1}{2 Q^2 t} \right] \quad (179)$$

pour $n = 2$ à 30°C , on a $\frac{nF}{RT} = 76,5$

donc, pour $E - E_o > 0,060 \text{ V}$, on a $\theta > 100$

et $Qt^{1/2} > 10$. La relation, à 1 % près, est :

$$\text{Log } \left[\frac{i}{i_d} \right] = - \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^r) \quad (180)$$

Domaine de courbe utilisable pour l'extrapolation

Posons $\theta = 100$ et $Qt^{1/2} = 10$, c'est écrire :

$$\frac{k_e}{(D_0)^{1/2}} \theta^{-\alpha} (1 + \theta) = 10$$

Si on prend $\alpha \approx 0,5$ et $D_0 = D_r$

on a : $k_e = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$

donc, si $k_e > 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, on peut utiliser le domaine positif correspondant à :

$$E > E^\circ + 0,05 \text{ V}$$

Si $k_e < 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, on devra prendre $\theta > 100$, c'est-à-dire :

$$E - E_0 > 0,060 \text{ V.}$$

L'écart entre $E_{1/2}^{\text{irr}}$ et $E_{1/2}^{\text{rév}}$ croît avec l'irréversibilité du système, ainsi, on a [21] :

$$\begin{aligned} E_{1/2}^{\text{irr}} - E_{1/2}^{\text{rév}} &= 046 \text{ mV pour } k_e = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1} \\ " &= 100 \text{ mV pour } k_e = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1} \\ " &= 156 \text{ mV pour } k_e = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \\ " &= 218 \text{ mV pour } k_e = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pour } \alpha = 0,5 \quad D_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad t = s \quad T = 298^\circ \text{K} \quad n = 1$$

Les constantes de vitesses que nous pourrions atteindre par polarographie à impulsions sont supérieures à $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Donc, les écarts de $E_{1/2}$ seront $< 50 \text{ mV}$.

D - Analyse des résultats

En pratique, la relation : $\text{Log } \frac{i}{i_d} = f(E)$ permettra d'atteindre $E_{1/2}^r$ donc de connaître θ .

Ensuite, à l'aide d'une table donnant la fonction

$$\lambda \exp(\lambda^2) \text{erfc}(\lambda) = f(\lambda) \text{ et de } \frac{i}{i_d} = \frac{(1 + \theta)}{\pi^{1/2}}$$

on pourra connaître $Qt^{1/2}$.

En traçant $\text{Log } \frac{Qt^{1/2}}{(1 + \theta)} = f(E)$ on pourra atteindre, par la pente de la partie rectiligne, le coefficient de transfert. En extrapolant cette partie rectiligne, dans le domaine de diffusion jusqu'à $E = E_{1/2}^r$, on aura :

$$\text{Log } k_e = \text{Log } k + 1/2 \text{ Log } D_0.$$

E - Résultats

Le temps nécessaire au tracé de polarogrammes corrects étant de une heure, l'expérience est assez difficile à réaliser, car il faut éviter :

a) - Que la résistance de la cellule ne varie pas trop au cours du temps et cela nécessite des temps de gouttes suffisamment faibles pour que le mercure de la nappe ne s'élève pas trop vers le capillaire.

b) - Que l'oxygène de l'atmosphère ne diffuse pas durant la mesure : un barbotage d'azote à l'extérieur de la cellule dans le bain de thermostation évite assez

bien cet effet, au moins durant le temps de tracé du polarogramme.

c) - Que des traces d'impuretés ne viennent pas souiller les solutions. Celles-ci se polluent au cours du temps et il est nécessaire de refaire des solutions pour chaque polarogramme, avec de l'eau soigneusement distillée.

d) - Qu'aucun phénomène extérieur (vibration, choc ou chute de goutte déphasée) ne vienne perturber les polarogrammes. Dans le cas contraire, il est nécessaire de refaire un nouveau polarogramme.

Mais d'autre part, il faut :

e) - Que l'on puisse régler avec fidélité la hauteur de mercure pour le polarogramme de l'électrolyte support et celui de la solution à étudier, de façon à obtenir un polarogramme ayant exactement les mêmes caractéristiques (résistance de cellule, temps de goutte), l'appareil ne présente pas de vernier pour réaliser ce réglage correctement.

Le calcul complet permettant d'atteindre la constante de vitesse est bien long, ce qui explique le petit nombre de résultats obtenus.

Sur les cinq manipulations complètes retenues, deux résultats obtenus avec une mesure imprécise de $E_{1/2}^r$ (extrapolation à partir de la zone de diffusion) donnent des valeurs de constante un peu fortes : 24 et $29 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

Les trois autres résultats sont probablement plus corrects.

30°C	1	2	3
α	0,23	0,23	0,23
k_e	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$

Valeur moyenne : $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ pour 30°C.

KORYTA donne pour 22°C : $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$

(pour le système $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(Mg)}$ [128])

Ces résultats ont permis de trouver dans chaque cas une pente $\text{Log } k = f(E)$ donnant une valeur de α très proche de 0,23. Les valeurs de k_e sont assez dispersées (20%) mais si trois résultats ne nous permettent pas de donner une précision statistique de l'ensemble de la mesure, il est vraisemblable que la précision globale de la méthode doit osciller autour de 15 %, la plus grande imprécision étant faite sur la détermination de $E_{1/2}^r$ (la précision est d'autant plus faible que la constante de vitesse est élevée).

Les résultats, comparés à ceux de la littérature, sont assez raisonnables.

k_e \ $^{\circ}\text{C}$	22°C	30°C	Méthode employée
[129] RANGLES	$3,5 \cdot 10^{-3}$		Rectification faradaïque
[128] KORYTA	$2,8 \cdot 10^{-3}$		Polarographie rapide
[127] PARRY *	$3,2 \cdot 10^{-3}$		Polarographie à impulsions (PARRY)
notre travail		$4,4 \cdot 10^{-3}$	Polarographie à impulsions (BARKER)

* Cet auteur n'a pas thermostaté sa cellule de mesure mais la température ambiante était voisine de 22°C [130].

F - Exemple de conduite du travail du calcul pour la détermination

Pour illustrer la suite du calcul, nous avons pris les valeurs numériques de la manipulation 2. Les valeurs numériques du courant tout le long de la vague doivent être connues avec la meilleure précision possible.

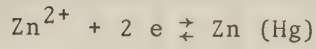
a) - Les valeurs de courant correspondant au pied de la vague doivent être particulièrement bien connues, elles servent à la détermination de $E_{1/2}^r$. Plus le système est rapide, plus les valeurs intéressantes sont petites devant le courant de diffusion. Il est alors nécessaire d'amplifier le tout début de la vague, de cette façon on détermine avec précision les valeurs permettant l'extrapolation. On s'assure que les points servant à cette extrapolation sont utilisables en vérifiant que la pente de la droite correspond bien à $\frac{n F}{2,3 R T}$. En effet, au tout début de la vague ($E \gg E_{1/2}^r$), la fonction

$$\text{Log } \frac{i}{i_d} = \frac{n F}{2,3 R T} (E - E_{1/2}^r)$$

permet d'atteindre E^r . Pour $i = i_d$, on a $E = E_{1/2}^r$. La manipulation 2 donne $E_{1/2}^r = 1,329 \text{ V}$ (nappe de mercure).

b) - Les valeurs de courant supérieures à $E_{1/2}^r$ sont les seules utilisables pour la détermination de la constante de vitesse. Le tableau résumant les calculs n'indique donc que les résultats pour le domaine de potentiel plus négatif que $E_{1/2}^r$.

Manipulation 2

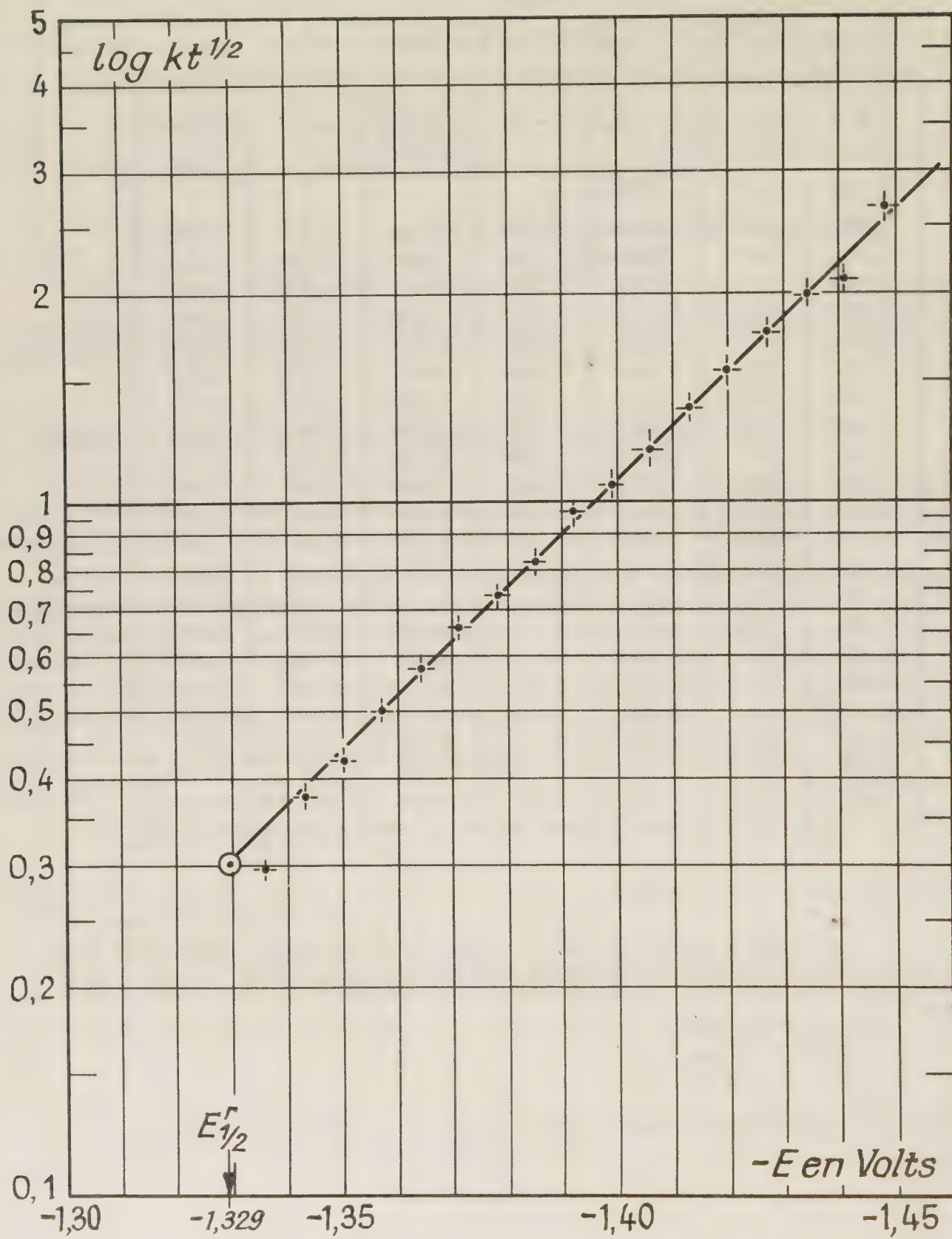


E	i	$\frac{i}{i_d} \frac{1}{\pi^{1/2}}$	1 + θ	$\frac{i}{i_d} \frac{(1 + \theta)}{\pi^{1/2}}$	$Q_t^{1/2}$	$\frac{Q_t^{1/2}}{1 + \theta} = Kt^{1/2}$
1,329	23		2			
1,336	28,6	0,187	1,586	0,296	0,470	0,296
1,343	34,1	0,223	1,343	0,300	0,480	0,377
1,350	39,6	0,260	1,200	0,312	0,510	0,425
1,357	44,6	0,292	1,117	0,326	0,555	0,496
1,364	49,2	0,322	1,068	0,344	0,615	0,575
1,371	53,1	0,348	1,040	0,362	0,685	0,658
1,378	56,5	0,371	1,023	0,380	0,75	0,732
1,385	59,8	0,392	1,013	0,398	0,83	0,820
1,392	63	0,420	1,008	0,424	0,98	0,97
1,399	66	0,434	1,005	0,436	1,07	1,06
1,406	69	0,452	1,003	0,453	1,19	1,19
1,413	71,6	0,470	1,002	0,471	1,37	1,37
1,420	74,3	0,487	1,001	0,487	1,56	1,56
1,427	76,2	0,500	1	0,5	1,77	1,77
1,434	77,8	0,510	1	0,51	1,98	1,98
1,441	79	0,516	1	0,516	2,09	2,09
1,448	81	0,531	1	0,531	2,66	2,66
1,455	82	0,539	1	0,539	3,13	3,13
1,462	83	0,545	1	0,545	3,70	3,70
1,469	84	0,551	1	0,551	4,5	4,5
1,476	84,3	0,552	1	0,552	5	5

On trouve ensuite $\text{Log} (Kt^{1/2}) = f(E)$ et on extrapole linéairement vers $E_{1/2}^R$. La pente de la droite d'extrapolation indique que $\alpha = 0,23$. Pour $E = -1,329 \text{ V}$ on a :

$$Kt^{1/2} = \frac{k_e t^{1/2}}{(D_0)^{1/2}} = 0,305$$

d'où $k_e = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ pour $t = 29 \text{ ms}$ et $D_0 = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ ($D_r = D_0$).



C O N C L U S I O N

Une approche quantique et statistique, puis macroscopique à l'aide de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, nous a permis de donner les expressions théoriques du courant faradaïque pour les réactions d'électrodes. Après un rappel des différentes isothermes connues, nous avons indiqué comment ceux-ci pouvaient se simplifier pour permettre de donner l'expression du courant électrique pour des réactions d'électrodes s'effectuant avec une étape d'adsorption dominant l'ensemble de la cinétique d'électrode.

Ensuite, on donne les expressions particulières à la polarographie à impulsions, en précisant à l'aide des travaux les plus récents, l'influence des corrections sur l'expression du courant faradaïque en régime de polarographie à impulsions normale. On peut d'ailleurs retenir que, dans bien des cas, on pourra négliger ces corrections et utiliser les expressions simplifiées.

Nous avons ensuite calculé les expressions cinétiques du recouvrement de l'électrode par l'adsorbat, utilisables en polarographie à impulsions en présence d'adsorption.

En cinétique électrochimique, on pourra, du moins théoriquement, déterminer des constantes de vitesse pouvant approcher 0,1 cm/s. En fait, la limite pratique (celle qui permet une bonne précision) se situe autour de 10^{-2} cm s⁻¹. On pourra déterminer les paramètres cinétiques de systèmes dont la constante de vitesse apparente va de 10^{-4} à 10^{-2} cm s⁻¹ ; au-dessous de 10^{-4} cm s⁻¹, il est possible de déterminer avec précision les constantes de vitesse par polarographie classique.

En ce qui concerne les applications particulières de la polarographie à impulsions, surtout pour l'analyse, on obtient des résultats très intéressants. Hormis les possibilités intrinsèques de l'appareil : détermination d'éléments réversibles à des concentrations voisines de 10^{-8} mole par litre et de $4 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-7} mole par litre pour les éléments appartenant à des systèmes irréversibles ; on peut coupler avec la polarographie à impulsions, divers procédés qui permettent d'augmenter soit la sensibilité, soit la sélectivité, ou bien d'étendre la méthode à des éléments inhabituels.

- Ainsi, la redissolution anodique permet-elle à certaines espèces suffisamment réversibles et moins nobles que le mercure, d'être détectées jusqu'à des concentrations voisines de 10^{-10} mole par litre (Cd, Pb, Cu, In, Tl, Bi). Certains auteurs ont même envisagé la détermination d'éléments plus nobles que le mercure (Ag) en utilisant une électrode inattaquable dans le milieu utilisé. Dans ce cas,

il s'agit plus de chronocoulométrie que de chrono-ampérométrie. En pratique, seul un nombre réduit d'éléments peut être déterminé à l'aide de la redissolution anodique. Les éléments bénéficiant de cette extension de la méthode peuvent, sinon supplanter, du moins concurrencer l'analyse par activation neutronique (Fe, Cd, Tl, Pb, Bi). Toutefois, plus que les lacunes de la méthode, la pureté des solutions de 10^{-10} mole par litre limite en fait l'application pratique.

- Il est quelquefois possible d'utiliser à des fins analytiques, des réactions d'électrodes particulières : les vagues catalytiques. La forme réduite d'un système redox est réoxydée chimiquement en présence d'un oxydant fort.

Nous avons fait quelques essais au polarographe à impulsions, il en résulte que des concentrations en fer voisines de 5.10^{-10} mole par litre pourraient être détectées.

Quant aux éléments ne pouvant bénéficier de la redissolution anodique, nous nous sommes proposés de les déterminer à l'aide de complexes organométalliques.

Cette méthode permet d'améliorer soit la sélectivité, soit la sensibilité, soit d'étendre le domaine d'application de la polarographie à des éléments inhabituels, soit encore de présenter plusieurs avantages réunis. L'utilisation de complexes organométalliques peut faire intervenir des phénomènes cinétiques à l'électrode mais surtout des effets d'adsorption qui donnent, dans le cas de fortes adsorptions, un excès de substances sur l'électrode, d'où une amélioration de la sensibilité.

Nous avons pu, de cette façon, à l'aide du solochrome violet, doser des ions uranyles entre 10 parties par milliard et 50 parties par million.

Nous avons également pu préciser le comportement de la plupart des terres rares, en présence de xylénol orange. On peut remarquer que les courbes $i_p = f(C)$ présentent des pentes différentes qui permettent un classement. En effet, les terres rares indiquent une pente $i_p = f(C)$ décroissante avec les numéros atomiques croissants. Cet effet a pu être interprété par la structure électronique des lanthanides.

On peut noter que l'utilisation du xylénol orange permet une détermination sensible d'un bon nombre de terres rares dans la gamme de 2.10^{-6} à 10^{-4} mole par litre en général. Mais il est même possible de doser le praséodyme jusqu'à 4.10^{-7} mole par litre.

En ce qui concerne les applications de la polarographie à impulsions à la mesure de cinétique, il est possible soit d'effectuer des mesures de cinétique homogène, soit de déterminer les paramètres cinétiques de réactions d'électrodes.

On dispose pour la mesure en cinétique homogène d'une détermination ampérométrique très sensible puisqu'on peut déterminer des teneurs d'éléments par polarographie intégrale, voisines de 10^{-7} mole par litre.

La détermination des paramètres cinétiques d'un transfert électronique est également possible. La méthode présente des caractéristiques intermédiaires entre celles de la polarographie classique et celles des méthodes transitoires telles que la mesure de l'impédance faradaïque.

Avec notre appareil, qui est le modèle mis au point par BARKER, nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques de la décharge du zinc en milieu nitrate de sodium molaire à 30°C . Les résultats : coefficient de transfert = $\alpha = 0,23$, constante de vitesse standard apparente = $4,4.10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, sont raisonnablement

voisins des valeurs indiquées dans la littérature.

On peut donc conclure, en précisant que la polarographie à impulsions, méthode élaborée à partir de la polarographie classique, permet d'obtenir des performances analytiques et des résultats en métrologie cinétique, très nettement améliorés.

A N N E X E

RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK POUR DIFFERENTES CONDITIONS AUX LIMITES

I - EXEMPLE DE RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK DANS UN CAS TRES SIMPLE

Lorsque la diffusion est le seul phénomène de transport de l'espèce oxydante, que celle-ci est la seule espèce active et que la vitesse du transfert de charge est grande devant la vitesse de diffusion, la distribution de la concentration en fonction de la distance et du temps est obtenue par la résolution de l'équation de FICK.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right]$$

Il est nécessaire, pour résoudre cette équation aux dérivées partielles, de lui donner des conditions initiales et des conditions aux limites. Lorsque l'électrode représente l'origine des distances, la condition initiale est :

$$C(x,0) = C \quad t = 0 \quad \text{et} \quad x \geq 0$$

Les conditions aux limites sont :

$$C(0,t) = C^0 \quad t > 0 \quad \text{et} \quad x = 0$$

$$C(\infty,t) = C \quad t > 0 \quad \text{et} \quad x = \infty$$

1° - Transformation de Laplace

La transformation de Laplace d'une fonction $f(t)$ est définie par l'intégrale suivante [39] :

$$\psi(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-st) dt$$

$\psi(s)$ est appelée transformée (de la fonction)

$f(t)$ est appelée image (de la transformée)

que l'on indique $f(t) \rightarrow \psi(s)$.

Cette transformation sous forme symbolique permet de noter des relations particulières dues aux propriétés de la transformation de Laplace.

- Constantes -

La transformée d'une constante est une constante :

$$C \rightarrow \frac{C}{s}$$

- Opération de dérivation - [38]

a) - Dérivée par rapport à un paramètre :

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} \rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial \alpha}$$

b) - Dérivée d'une fonction du temps par rapport au temps :

$$f^n(t) \rightarrow s^n \psi(s) - s^{(n-1)} f(0) \dots f^{n-1}(0)$$

en particulier pour la dérivée première :

$$f'(t) \rightarrow s \psi(s) - f(0)$$

2° - Résolution de l'équation de Fick

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad C(x,t) \rightarrow \psi(x,s)$$

à l'aide des relations particulières écrites précédemment, l'équation s'écrit dans le domaine symbolique :

$$s \psi(x,s) - C(x,0) = D \left[\frac{\partial^2 \psi(x,s)}{\partial x^2} \right]$$

or : $C(x,0) = C$

$$D \left[\frac{\partial^2 \psi(x,s)}{\partial x^2} \right] - s \psi(x,s) + C = 0.$$

Cette équation différentielle contient déjà une condition initiale. C'est une équation linéaire du deuxième ordre. La solution générale est une exponentielle.

Pour la résolution, on doit éliminer la constante C. On fait donc un changement de variable en posant :

$$U = C - s \psi \quad U' = -s \psi' \quad U'' = -s \psi''$$

$$\text{d'où : } D \frac{U''}{s} - U = 0$$

$$\text{Lorsqu'on pose } U = K e^{rx} \quad U'' = K r^2 e^{rx}$$

$$\text{et } \frac{D}{s} K r^2 e^{rx} - K e^{rx} = 0$$

$$\text{si } K e^{rx} \neq 0$$

on obtient l'équation caractéristique :

$$\frac{D}{s} r^2 - 1 = 0 \quad \text{d'où } r_1 = + \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2}$$

$$r_2 = - \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2}$$

La solution générale est la somme des deux solutions particulières. Les conditions aux limites élimineront la solution inexacte :

$$U = U_1 + U_2 \quad \text{avec} \quad U_1 = K_1 e^{x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}$$

$$U_2 = K_2 e^{-x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}$$

La solution générale de l'équation ψ est :

$$\psi = \frac{C - U}{s} = \frac{C}{s} - \frac{U_2}{s} - \frac{U_1}{s} = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} e^{x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}} - \frac{K_2}{s} e^{-x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}$$

$$\text{or } C(\infty, t) = C$$

$$\psi(\infty, s) \text{ doit être défini et égal à } \frac{C}{s}$$

Lorsque $x = \infty$ on a :

$$\psi(\infty, t) = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} x \infty - \frac{K_2}{s} x 0 = \frac{C}{s} - \infty - 0 = -\infty$$

La solution $\frac{K_1}{s} e^{x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}$ doit donc être éliminée et :

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} e^{-x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}$$

La valeur K_1 est obtenue par identification de ψ avec les conditions limites:

$$\psi(0, t) = \frac{C^0}{s}$$

$$\frac{C^0}{s} = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} \quad \text{et} \quad \frac{K_1}{s} = \frac{C - C^0}{s}$$

d'où :

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \left[\left[\frac{C - C^0}{s} \right] e^{-x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}} \right]$$

Les tables de transformation permettent de trouver la fonction image. En effet [16] :

$$\frac{C}{s} \left(C, \frac{C^0}{s} \left(C^0 \right) \right)$$

$$\frac{C}{s} e^{-x\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}} \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right)$$

la fonction image est donc :

$$C(x, t) = C - (C - C^0) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

$$C(x, t) = C^0 + (C - C^0) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

$$\text{avec } \operatorname{erfc}(\lambda) = 1 - \operatorname{erfc}(\lambda).$$

Lorsque $C^0 = 0$ (concentration nulle à l'électrode), on a :

$$C(x,t) = C \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

II - RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK POUR DEUX ESPECES ACTIVES DIFFUSANTES

Envisageons la diffusion de C_0 et C_r

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \right], \quad \frac{\partial C_r(x,t)}{\partial t} = D_r \left[\frac{\partial^2 C_r(x,t)}{\partial x^2} \right]$$

Conditions aux limites :

On suppose qu'initialement, seul C_0 existe dans la solution $C_r = 0$, on suppose également qu'après un certain temps d'électrolyse, la concentration C_r au sein de la solution est toujours nulle, c'est-à-dire que C_r n'a pas diffusé jusqu'au sein de la solution.

Conditions initiales :

$$\begin{array}{ll} t = 0 & x \geq 0 \\ C_0(x,0) = C & C_r(x,0) = 0 \end{array}$$

Conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} 1^\circ - \underline{x = 0} & \\ C_0(0,t) = C^0 & C_r(0,t) = C_r^0 \\ 2^\circ - \underline{x = \infty} & \\ C_0(\infty,t) = C & C_r(\infty,t) = 0 \end{array}$$

Expression symbolique des relations $C_0(x,t)$ et $C_r(x,t)$.

Nous avons vu précédemment que les conditions aux limites choisies pour $C_0(x,t)$ donnent dans le domaine symbolique la relation suivante :

$$\psi(x,s) = \frac{C-1}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_0} \right)^{1/2}}$$

où K est une fonction du temps et dépend de la concentration C_0 à l'électrode.

Lorsqu'on pose $C_r(x,t) = \phi(x,s)$ on obtient la relation de FICK dans le domaine symbolique.

$$s \phi(x,s) - C_r(x,0) = D_r \left[\frac{\partial^2 \phi(x,s)}{\partial x^2} \right]$$

$$\text{or } C_r(x,0) = 0$$

$$\text{et } D_r \left[\frac{\partial^2 \phi(x,s)}{\partial x^2} \right] - s \phi(x,0) = 0$$

On obtient aisément le résultat :

$$\phi(x,s) = - \frac{P}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2}}$$

où P est une fonction du temps et dépend de la concentration à l'électrode. Les concentrations à l'électrode peuvent être reliées entre elles, soit par le potentiel de l'électrode, soit par l'expression cinétique du flux de substance à l'électrode.

Les deux paramètres K et P ne sont donc pas indépendants puisqu'ils sont reliés à la concentration de chaque espèce à l'électrode. Lorsque C_o^0 et C_r^0 sont reliés par l'équation de NERNST, on obtiendra les expressions de $C_o(x,t)$ et $C_r(x,t)$ pour un système réversible. Dans le cas contraire, on obtiendra les expressions pour un système irréversible.

De toute façon, quel que soit le système, le bilan massique, en dehors de tout phénomène d'adsorption, indique que le flux d'oxydant qui se réduit est égal au flux de réducteur qui apparaît. Il intervient donc une condition aux limites supplémentaires pour $x = 0$.

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - D_r \left[\frac{\partial C_r(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

3° - Systèmes réversibles

Les concentrations à l'électrode sont reliées entre elles par la relation de NERNST

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{C_o^0}{C_r^0} \right]$$

Si l'on pose

$$\theta = \frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} \quad \theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]$$

cette relation est une nouvelle condition aux limites.

On calcule ce que deviennent les paramètres P et K avec les nouvelles conditions aux limites.

Les relations $C_o(x,t)$ et $C_r(x,t)$ dans le domaine symbolique sont :

$$\psi(x,s) = \frac{C-K}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2}} \quad \phi(x,s) = - \frac{P}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2}}$$

Une première relation entre P et K va être donnée à l'aide de la condition :

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - D_r \left[\frac{\partial C_r(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

Cette condition traduite en termes symboliques donne :

$$D_o \left[- \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2} \frac{K}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2}} \right]_{x=0} = - D_r \left[+ \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2} \frac{P}{s} e^{-x \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2}} \right]_{x=0}$$

$$\text{soit : } \left[\frac{D_o}{s} \right]^{1/2} K = - \left[\frac{D_r}{s} \right]^{1/2} P$$

$$\text{ou } \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2} K = - P = \xi K$$

$$\text{si } \xi = \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}$$

Or, pour la condition aux limites $x = 0$, on a :

$$\psi(0,s) = \frac{C - K}{s}$$

$$\phi(0,s) = - \frac{P}{s}$$

$$\text{or : } \psi(0,s) = \frac{C_o(0,t)}{s}$$

$$\phi(0,s) = \frac{C_r(0,t)}{s}$$

$$\text{et } C - K = C_o(0,t) \quad C_r(0,t) = - P$$

or :

$$\frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} = \theta \quad \text{et} \quad C_r(0,t) = \frac{C_o(0,t)}{\theta}$$

$$\frac{C_o(0,t)}{\theta} = \xi \left[C - C_o(0,t) \right]$$

$$C_o(0,t) = \theta \xi C - \theta \xi C_o(0,t)$$

$$C_o(0,t) = \frac{\theta \xi C}{1 + \theta \xi}$$

$$\text{et } C_r(0,t) = \frac{C_o(0,t)}{\theta} = \frac{\xi C}{1 + \theta \xi}$$

Les expressions de $\psi(x,s)$ et de $\phi(x,s)$ deviennent :

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \left[\frac{C - \frac{\theta \xi C}{1 + \theta \xi}}{s} \right] e^{-x \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2}} = \frac{C}{s} - \left[\frac{C}{1 + \theta \xi} \right] e^{-x \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2}}$$

$$\phi(x,s) = \frac{\xi C}{(1 + \theta \xi) s} e^{-x \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2}}$$

d'où les expressions de $C_o(x,t)$ et $C_r(x,t)$

$$C_o(x,t) = c - \frac{C}{1 + \theta \xi} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Dt)^{1/2}} \right]$$

$$C_r(x,t) = \frac{\xi C}{1 + \theta \xi} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Dt)^{1/2}} \right]$$

que l'on peut écrire différemment

$$\operatorname{erfc}(\lambda) = 1 - \operatorname{erfc}(\lambda), C_o(x,t) = C - \frac{C}{1 + \theta \xi} \left[1 - \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Dt)^{1/2}} \right] \right]$$

$$C_o(x,t) = \frac{\theta \xi C + \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Dt)^{1/2}} \right]}{1 + \theta \xi}$$

$$C_r(x,t) = \frac{\xi C}{1 + \theta \xi} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Dt)^{1/2}} \right]$$

4° - Systèmes irréversibles

Les concentrations à l'électrode sont reliées entre elles par la relation cinétique exprimant le flux d'oxydant subissant la réduction.

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_o C_o(0,t) - k_r C_r(0,t)$$

Cette nouvelle condition aux limites remplace l'équation de NERNST utilisée pour les systèmes réversibles.

Elle s'écrit dans le domaine symbolique :

$$D_o \left[\frac{\partial \psi(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_o \psi(0,s) - k_r \phi(0,s)$$

Or on a vu que :

$$\psi(0,s) = \frac{C - K}{s}$$

$$\phi(0,s) = - \frac{P}{s}$$

et la condition aux limites précisant qu'il n'y a pas d'accumulation de substances à l'électrode vérifie toujours

$$K D_o^{1/2} = - P D_r^{1/2}$$

$$\text{où } K \xi = - P \text{ avec } \xi = \left[\frac{D_o}{D_r} \right]^{1/2}$$

on a donc :

$$D_o \left[\frac{\partial \psi(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_o \left[\frac{C - K}{s} \right] + k_r \frac{P}{s}$$

$$\text{or } \left[\frac{\partial \phi(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{K}{(s D_o)^{1/2}}$$

on a finalement en posant $P = - \xi K$

$$\left[\frac{D_o}{s} \right]^{1/2} K = k_o \left[\frac{C - K}{s} \right] - k_r \left[\frac{\xi K}{s} \right]$$

$$K \left[\left[\frac{D_o}{s} \right]^{1/2} + \frac{k_o}{s} + \frac{k_r}{s} \xi \right] = \frac{k_o C}{s}$$

et :

$$K = \frac{k_o C}{(D_o s)^{1/2} + k_o + k_r \xi}$$

$$K = \frac{k_o C}{(D_o)^{1/2}} \left[\frac{1}{s + \frac{k_o}{D_o^{1/2}} + \frac{k_r}{D_r^{1/2}}} \right] \quad \text{avec } Q = \frac{k_o}{D_o^{1/2}} + \frac{k_r}{D_r^{1/2}}$$

on a :

$$K = \frac{k_o C}{D_o^{1/2}} \left[\frac{1}{s^{1/2} + Q} \right] \quad \text{et } P = -K \xi = -\frac{k_o C}{D_r^{1/2}} \left[\frac{1}{(s^{1/2} + Q)} \right]$$

en remplaçant K et P dans les relations initiales, on a :

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \frac{k_o C}{s(D_o)^{1/2}} \left[\frac{1}{s^{1/2} + Q} \right] e^{-x \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2}}$$

$$\phi(x, s) = \frac{k_o C}{s(D_r)^{1/2}} \left[\frac{1}{(s^{1/2} + Q)} \right] e^{-x \left(\frac{s}{D_r} \right)^{1/2}}$$

Les tables d'inversion [16] donnent :

pour $\frac{e^{-qx}}{q^{n+1} (q+h)}$ l'originale est :

$$\frac{K}{(-h)^n} e^{(hx + Kth^2)} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Kt)^{1/2}} + h (Kt)^{1/2} \right] - \frac{K}{(-h)^n} \sum_{r=0}^{n-1} (-2 h (Kt)^{1/2})^r i^r \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (Kt)^{1/2}} \right]$$

avec $q = \left(\frac{s}{K} \right)^{1/2}$ et $h =$ paramètre indépendant de x et du temps.

Pour réaliser la transformation, nous allons poser :

$$q = \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad h = \frac{Q}{D_o^{1/2}}$$

L'expression de $\psi(x, s)$ s'écrit :

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{k_o C}{s(D_o)^{1/2}} \cdot \frac{1}{D_o^{1/2}} \left[\frac{e^{-x\left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2}}}{\left[\frac{s}{D_o}\right]^{1/2} + \frac{Q}{D_o^{1/2}}} \right]$$

$$= \frac{C}{s} - \frac{k_o C}{s D_o} \left[\frac{e^{-x\left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2}}}{\left[\frac{s}{D_o}\right]^{1/2} + \frac{Q}{D_o^{1/2}}} \right]$$

or $q = \left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2}$, $h = \frac{Q}{D_o^{1/2}}$ et $K = D_o$

$\psi(x,s)$ devient donc :

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{k_o C}{D_o^{1/2}} \left[\frac{e^{-qx}}{q^{(1+1)}(q+h)} \right]$$

d'où q^2 donne $n = 1$

et nous pouvons exprimer $C_o(x,t)$

$$C_o(x,t) = C - \left[\frac{K}{(-h)} e^{(hx+Kth^2)} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Kt)^{1/2}} + h(Kt)^{1/2} \right] + \frac{K}{(-h)} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Kt)^{1/2}} \right] \right]$$

soit :

$$C_o(x,t) = C + \frac{C k_o}{Q(D_o)^{1/2}} \left[\exp \left[\frac{Qx}{(D_o)^{1/2}} + Q^2 t \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} + Qt^{1/2} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} \right] \right]$$

et on trouve pour $C_r(x,t)$ une expression de forme voisine :

$$C_r(x,t) = - \frac{C k_o}{Q(D_r)^{1/2}} \left[\exp \left[\frac{Qx}{(D_r)^{1/2}} + Q^2 t \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_r t)^{1/2}} + Qt^{1/2} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_r t)^{1/2}} \right] \right]$$

III - RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK DANS LE CAS D'UNE COMPETITION ADSORPTION DIFFUSION

On écrit, comme précédemment, l'équation de FICK (2ème loi)

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right]$$

Les conditions initiales sont :

Pour $t = 0$

et $x > 0$

$$C(x,0) = C$$

$$x = 0 \quad C(0,0) = 0 = \Gamma(0)$$

Conditions limites

Lorsque l'adsorption est régulée par l'isotherme de LANGMUIR linéarisée,

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_m}{a} C \text{ ou } \Gamma(t) = \frac{\Gamma_m}{a} C(0_e, t) \text{ que l'on peut écrire simplement par: } \Gamma t = k_e C(0_e, t).$$

La condition limite correspondante, comme il a été montré précédemment, s'écrit :

$$D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = K_e \left[\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} \right]$$

Pour $x = \infty$

$$C(\infty, t) = C$$

L'équation de FICK transposée dans le domaine symbolique s'écrit :

$$s \psi(x, s) - C(x, 0) = D \left[\frac{\partial^2 \psi(x, s)}{\partial x^2} \right]$$

$$\text{avec } C(x, 0) = C$$

Nous avons vu plus haut qu'en prenant la condition limite $C(\infty, t) = C$, l'expression de la concentration en écriture symbolique donnait :

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} e^{-\left[\frac{s}{D}\right]^{1/2} \cdot x}$$

pour $x = 0$, on a :

$$\psi(0, s) = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} \quad \text{ou bien :} \quad \frac{C(0, t)}{s} = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s}$$

Le gradient de ψ s'exprime par :

$$\frac{\partial \psi(x, s)}{\partial x} = \left[\frac{s}{D}\right]^{1/2} \frac{K_1}{s} e^{-\left[\frac{s}{D}\right]^{1/2} \cdot x}$$

pour $x = 0$

$$\frac{\partial \psi(0, s)}{\partial x} = \frac{K_1}{(Ds)^{1/2}}$$

A l'aide de la condition limite contenant les termes de l'adsorption, nous allons pouvoir expliciter K_1 . Cette condition limite

$$\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{K_e}{D} \left[\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} \right]$$

s'écrit dans le domaine symbolique :

$$\frac{\partial \psi(0, s)}{\partial x} = s \frac{k_e}{D} \psi(0, s) = s \frac{k_e}{D} \frac{C}{s}(0, t)$$

soit encore avec les relations écrites plus haut :

$$K_1 \left[\frac{D}{s} \right]^{1/2} = k_e C(0, t) \quad \text{et} \quad K_1 = \left[\frac{s}{D} \right]^{1/2} k_e(0, t)$$

On peut alors écrire l'expression complète de $\psi(x,s)$ soit :

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{k_e}{(sD)^{1/2}} C(0,t) e^{-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \cdot x}$$

On élimine $C(0,t)$ en écrivant cette relation pour la valeur particulière $x = 0$:

$$\frac{C(0,t)}{s} = \frac{C}{s} - \frac{k_e}{(sD)^{1/2}} C(0,t)$$

et :

$$\frac{C(0,t)}{s} = \frac{\frac{C}{s}}{\left[\frac{1}{s} + \frac{k_e}{(sD)^{1/2}} \right]}$$

et finalement

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{k_e}{(sD)^{1/2}} \frac{\frac{C}{s}}{\left[\frac{1}{s} + \frac{k_e}{(sD)^{1/2}} \right]} e^{-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \cdot x}$$

que l'on peut aussi écrire :

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{C}{D} \frac{1}{\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}} \frac{1}{\left[\frac{1}{k_e} + \left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \right]} e^{-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \cdot x}$$

De façon à trouver des expressions analogues à celles existant dans les tables de transformation images $\rightarrow$ original, on pose :

$$\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} = q \quad \text{et} \quad h = \frac{1}{k_e} \quad D = K$$

$$\psi(x,s) = \frac{C}{s} - \frac{C}{K} \left[\frac{1}{q} \frac{1}{h + q} \right] e^{-qx}$$

L'original de $\frac{C}{s}$ est C .

L'original de $\frac{C}{K} \left[\frac{1}{q} \frac{1}{h + q} \right] e^{-qx}$ est :

$$C \exp(hx + Kh^2t) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Kt)^{1/2}} + h(Kt)^{1/2} \right]$$

avec $h = \frac{1}{k_e}$ et $K = D$, on a :

$$C(x,t) = C \left[1 - \exp \left[\frac{x}{k_e} + \frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right] \right]$$

pour $x = 0$ et en posant :

$$\Gamma_t = k_e C(0,t)$$

Γ_t = densité de recouvrement instantanée.

$$\Gamma_e = k_e C(0,\infty) = k_e C$$

Γ_e = densité de recouvrement à l'équilibre.

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right]$$

IV - RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK DANS LE CAS D'UNE ADSORPTION SUR UNE ELECTRODE PARTIELLEMENT RECOUVERTE

Cette fois les conditions initiales sont :

pour $t = 0$

$$x > 0 \quad C(x, 0) = C$$

$$x = 0 \quad C(0, 0) = C_1 = \frac{\Gamma_1}{K_e}$$

Les conditions limites sont toujours : $t > 0$

Pour $x = 0$

$$\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{k_e}{D} \left[\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} \right]$$

Pour $x = \infty$ $C(\infty, t) = C$

Dans le domaine symbolique, l'équation de FICK s'écrira toujours :

$$s \psi(x, s) - C = D \left[\frac{\partial^2 \psi(x, s)}{\partial x^2} \right]$$

avec la solution habituelle :

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \frac{K_1}{s} e^{-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \cdot x}$$

qui donne le gradient, pour $x = 0$, suivant :

$$\frac{\partial \psi(0, s)}{\partial x} = \frac{K_1}{(Ds)^{1/2}}$$

La condition limite pour $x = 0$ sera différente dans le domaine symbolique, et s'écrira :

$$\frac{\partial \psi(0, s)}{\partial x} = s \psi(0, s) \frac{k_e}{D} - C(0, 0) \frac{k_e}{D}$$

en identifiant avec le gradient $\frac{\partial \psi(0, s)}{\partial x}$ déjà calculé, on a :

$$\frac{K_1}{k_e} \left(\frac{D}{s} \right)^{1/2} = C - K_1 - C(0, 0) \quad \text{puisque } C(0, t) = C - K_1$$

$$K_1 = \frac{s^{1/2} k_e [C - C(0, 0)]}{(D)^{1/2} + (s)^{1/2} k_e}$$

et :

$$\frac{K_1}{s} = \frac{k_e [C - C(0, 0)]}{D \left[\left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} + \frac{s}{D} k_e \right]}$$

$$\psi(x, s) = \frac{C}{s} - \frac{k_e [C - C(0, 0)]}{D \left[\left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} + \frac{s}{D} k_e \right]} e^{-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} \cdot x}$$

L'original de cette fonction est alors :

$$C(x,t) = C - \left[C - C(0,0) \right] \exp \left[\frac{x}{k_e} + \frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + \frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right]$$

pour $x = 0$, on a :

$$\Gamma_t = \Gamma_e - \left[\Gamma_e - \Gamma_1 \right] \exp \left[\frac{Dt}{k_e^2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{k_e} \right]$$

avec :

$$\begin{aligned} \Gamma_t &= k_e C(0,t) \\ \Gamma_e &= k_e C \\ \Gamma_1 &= k_e C_1 = k_e C(0,0). \end{aligned}$$

B I B L I O G R A P H I E

- [1] AUDUBERT R.
Les ions en solutions - PUF - Paris 1955
- [2] QUINTIN M.
Cours d'électrochimie à la Faculté des Sciences de Paris
- [3] GIERST L.
Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles
Thèse, Bruxelles 1958
- [4] DELAHAY P.
Double Layer and electrode kinetics
Interscience Publishers
- [5] PARSONS R.
Advances in electrochemistry and electrochemical engineering
volume 1 (1.64), Interscience Publishers
- [6] CONWAY B.E.
Theory and Principles of electrode process
The Ronald Press Company, New-York 1965
- [7] GURNEY R.W.
Proc. Roy. Soc., London, 1931, A 134, 137
- [8] LEVICH V.G.
Advances in electrochemistry and electrochemical engineering
volume 4, (249-371), Interscience Publishers
- [9] GERISCHER H.
Publie dans le même ouvrage que (5) (140-142)
- [10] GERISCHER H.
Z. Physik. Chem. N.F., 1960, 26, 223
1961, 27, 48
- [11] PRIGOGINE I. traduit par J. CHANU
Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles
DUNOD, Paris 1968.

- [12] CHAMBADAL P.
Entropie, 1969, 26, 7
- [13] ONSAGER L.
Reciprocal relation in irreversible processus
Physical Review, 1931, 37, et 1931, 38
- [14] GREENE R.F., CALLEN H.B.
Physical Review, 1951, 83, 231
- [15] KHINCHIN A.I.
Statistical Mechanics, Dover publications, New-York, 1949
- [16] CARSLAW H.S., JAEGER J.C.
Conduction of heat in solids
Oxford University Press, London 1947
- [17] DELAHAY P.
New Instrumental methods in electrochemistry
Interscience Publishers, New-York 1954
- [18] SMUTER M.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1953, 18, 171
- [19] EVANS M.G., HUSH N.S.
J. Chim. Phys., 1952, 49, C 159
- [20] KAMBARA T., TACHI I.
Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 135
- [21] DELAHAY P.
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1430
- [22] MAC GILLAVRY D., RIDEAL E.L.
Rec. Trav. Chim., 1937, 56, 1013
- [23] KOUTECKY J.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1953, 18, 597
- [24] ILKOVIC D.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1934, 6, 498
- [25] HEYVROVSKY J., KUTA J.
Principles of polarography
Academic Press, New-York 1966, p. 77
- [26] LAITINEN H.A., KOLTHOFF J.M.
J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 3344
- [27] LINGANE J.J., LOVERIDGE
J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 438
- [28] KOUTECKY J.
Czechoslov. J. Phys., 1953, 2, 50

- [29] MATSUDA H.
Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 36, 342
- [30] NEMECL., SMOLER I.
Chem. Listy, 1957, 51, 1958
- [31] KUTA J., SMOLER I.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1961, 26, 224
- [32] STERN O.
Z. Elektrochim., 1924, 30, 508
- [33] GOUY G.
J. Phys. Radium, 1910, 9, 457
- [34] HELMHOLTZ H.V.
Ann. Phys., 1879, 7, 337
- [35] FRUMKIN A.N.
J. Chim. Phys., 1966, 63, 785
- [36] BOCKRIS J. O'M, DEVANATHAN M., MULLER K
Proc. Roy. Soc., 1963, 274 A, 55
- [37] MOTT N., PARSONS R., WATTS-TOBIN R.
Phil. Mag., 1962, 7, 483
- [38] SCHUHMANN D.
J. Chim. Phys., 1967, 64, 1399
- [39] GOUY G.
Ann. Chim. Phys., 1906, 8, 291 et 9, 75
- [40] FRUMKIN A.N.
Phénomènes électrocapillaires et processus d'électrodes
(en Russe) ODESSA 1919
- [41] FRUMKIN A.N.
Z. Phys. Chem., 1925, 116, 466
- [42] FRUMKIN A.N.
Z. Phys., 1926, 35, 792
- [43] FRUMKIN A.N., DAMASKIN B.B.
Modern Aspects of electrochem.
Butterworth, Londres 1964, 3ème éd. P.149
- [44] GILEADI E.
Ibid, 43, p.347
- [45] BLOMGREN E., BOCKRIS J. O'M, JESCH C.
J. Phys. Chem., 1961, 65, 2000

- [46] BUTLER J.AV.
Proc. Roy. Soc. London, 1929, A 122, 399
- [47] PARSONS R.
J. Electroanal. Chem., 1963, 5, 397
- [48] DEVANATHAN M. AV. et TILAK B.V.K.S.R.A.
Chem. Rev., 1965, 65, 635
- [49] FRUMKIM A.N.
Electrochim. Acta., 1961, 5, 265
- [50] GRAHAME D.C.
Chem. Rev., 1947, 41, 441
- [51] DONALD R. Mac., BARLOW C.A.
Proc. 1° Austral. Conf. Electrochem.
Pargamon, Oxford, 1965
- [52] MOTT N.F., WATTS-TOBIN R.J.
Electrochim. Acta, 1961, 4, 79
- [53] FREUNDLICH H.
Colloid and capillary Chem., Methuen, Londres 1926
- [54] LANGMUIR I.
J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 1183
1918, 40, 1369
- [55] BOCKRIS O'M., SWINKELS D.A.
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 736
- [56] ZHUKHOVITSKY A.
Zh. Fis. Khim., 1944, 18, 214
- [57] DAHMS H., GREEN M.
J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 1075
- [58] FRUMKIN A.N.
Z. Phys. Chem., 1925, 116, 466
- [59] DAMASKIN B.B.
Elektrokhim., 1965, 1, 63
- [60] PARRY J.M., PARSONS R.
J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 992
- [61] TEMKIN M.I.
Zh. Fiz. Khim., 1941, 15, 296
- [62] BUTLER J.
Proc. Roy. Soc., 1929, A 122, 399

- [63] LORENZ W., MÖCKEL F.
Z. Elektrochem., 1956, 60, 507
- [64] BERZINS T., DELAHAY P.
J. Phys. Chem., 1955, 59, 906
- [65] DELAHAY P., TRACHTENBERG I.
J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2355
- [66] DELAHAY P., FIKE C.T.
J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2628
- [67] RAMPAZZO L.
Electrochimica Acta., 1969, 14, 773
- [68] BARKER G.C., GARDNER A.W.
A.E.R.E. CR.2297, 1958
- [69] BARKER G.C., JENKINS I.L.
Analyst, 1952, 77, 685
- [70] DELAHAY P.
Rec. Trav. Chim., 1948, 67, 165
- [71] LOS J.M., MURRAY D.W.
Advances in polarography, vol II
Pergamon, London, 1960
- [72] BRINKMAN A.A.A.M.
Thèse de doctorat, Amsterdam, 1968
- [73] BRINKMAN A.A.A.M., LOS J.M.
J. electroanal. Chem., 1964, 7, 171
- [74] BRINKMAN A.A.A.M., LOS J.M.
J. Electroanal. Chem., 1967, 14, 269
- [75] BRINKMAN A.A.A.M., LOS J.M.
J. Electroanal. Chem., 1967, 14, 285
- [76] BODUY V.I., KOTLOVA V.I., LYAPILOV U.S.
Zavodsk, Lab., 1963, 28, 1042
- [77] PARRY E.P., OSTERYOUNG R.A.
Anal. Chem., 1964, 36, 1367
- [78] PARRY E.P., OSTERYOUNG R.A.
Anal. Chem., 1965, 37, 1634
- [79] FONDS A.W., BRINKMAN A.A.A.M., LOS J.M.
J. Electroanal. Chem., 1967, 14, 269
- [80] PECKER C.
Thèse 3ème cycle, Paris, 1965

- [81] PECKER C., HERLEM M., BADOZ-LAMBLING J.
Z. Anal. Chem., 1967, 224, 284
- [82] PECKER C., HERLEM M., BADOZ-LAMBLING J.
Z. Anal. Chem., 1967, 224, 302
- [83] NEWBERRY C.L., CHRISTIAN G.D.
J. Electroanal. Chem., 1965, 9, 468
- [84] CHRISTIAN G.D.
J. Electroanal. Chem., 1969, 22, 333
- [85] CHRISTIAN G.D.
J. Electroanal. Chem., 1969, 23, 1
- [86] LAGROU A., VANHEES J., VERBEEK F.
Z. Anal. Chem., 1967, 224, 310
- [87] FILIP V.Z., LUTSIK A.I., BODYU V.I.
Mater. Dokl. Nauk. Tekh. Konf. Kiskinev. Politekl. Inst.
2ème Kiskinev, 1968, 168
- [88] KAPLAN B.Ya., KUCHMISTAYA G.I.
Zavodsk. Lab., 1967, 33, 1055
- [89] IVANOVA N.P., LYALIKOV Yu.S
Izo. Akad. Nauk. Mold. SSR. Ser. Khim. Biol. Nank N° 11, 1965, 34
- [90] FILIP V.Z., LUTSIK A.I., BODYU V.I.
Tr. Kiskinev-Politekl Inst. N° 5, 1966, 86
- [91] BELIKOVA T.E., KAPLAN B.Ya., SHIRYAEVA O.A.
Zavodsk. Lab., 1967, 33, 1365
- [92] PARRY E.P., JOHNSTON T.M., GOLDNER H.J.
J. Electroanal. Chem., 1967, 13, 177
- [93] PARRY E.P.
153 rd National Meeting of the American Chemical Society
Miami Beach (Floride) 9-14 avril, 1967
- [94] GILBERT D.D.
Anal. Chem., 1965, 37, 1102
- [95] SOLONAR A.S., BAEL N.G.
Gigiena i sanit., 1967, 32, 66
- [96] LYALIKOV Yu.S., FEOKTISTOV L.G., SOLONAR A.S., BAEL N.G.
Zh. Analit. Khim., 1967, 22, 1579
- [97] WOLFF G., NURNBERG H.W.
Z. Anal. Chem., 1966, 216, 169

- [98] CHAPRON Y., GRAZIANI E., FRANCOIS H.
Compte rendu A. Sc. série C., 1966, 262, 1247
- [99] CHAPRON Y., CONDOM R.
Compte rendu A. Sc. série C., 1967, 265, 914
- [100] CHAPRON Y., FRANCOIS H.
Radioprotection, 1966, 1, 33
- [101] MILNER G.W.C.
The Principles and applications of polarography
Longmans, 1962
- [102] ILKOVIC D.
J. Chim. Phys., 1938, 35, 129
- [103] REINERT K.E.
Z. Elektrochem., 1962, 66, 379
- [104] COLE H.D.F., DELAHAY P., SUSBIELLES G.G.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1965, 30, 3979
- [105] MATSUDA M.
Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, 342
- [106] MARKOWITZ J.M., ELVING P.J.
Chem. Revs., 1958, 58, 1047
- [107] BARKER G.C., FAIRCLOTH R.L., GARDNER A.W
A.E.R.E., CR. 1786, 1958
- [108] MAXWELL J.A., GRAHAM R.P.
Chem. Res., 1950, 46, 471
- [109] PERONE S.P.
Anal. Chem., 1963, 35, 2091
- [110] PERONE S.P., BIRK
Anal. Chem., 1965, 37, 1
- [111] GIERST L., VAN DEN BERGHEN L., NICOLAS E.
J. Of. Electroanal. Chem., 1966, 12, 462
- [112] BRDICKA R., WIESNER K.
Coll. Cz. Chem. Comm., 1947, 12, 39
- [113] KOLTHOFF I.M., LINGANE J.J.
Polarography 2ème éd. Vol.1, Interscience, Londres, 1952
- [114] KOLTHOFF I.M., HARRIS W.E.
J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1175
- [115] ORLEMAN E.F., KERN D.M.H.
J. Am. Chem. Soc., 1958, 75, 3058

- [116] BREYER B., BAUER H.H.
Alternating current polarography and tensammetry
Interscience, 1963
- [117] BREYER B., BAUER H.H., HACOBIAN S.
Australian J. Chem., 1955, 8, 322
- [118] EMCHWILLER G.
Chimie-physique Tome III., p.1211
P.U.F., Paris, 1961
- [119] BUDESINSKY B.
Z. Anal. Chem., 1965, 207, 247
- [120] BUDESINSKY B., BEZDEKOVA A.
Z. Anal. Chem., 1963, 196, 172
- [121] BUDESINSKY B., ANTONESCU E.
Coll. Cz. Chem. Com., 1963, 28, 3264
- [122] CHARLOT G., BADOZ J., TREMILLON B.
Les réactions électrochimiques, Masson, Paris, 1959
- [123] RYABCHIKOV D.I., KYABUKHIN V.A.
Methods for the determination and analysis of rare elements
A.N., S.S.S.R., Moscou, 1961 p. 159
- [124] CHAPRON Y.
R. 3299, Commissariat a l'énergie atomique, 1967
- [125] BARKER G.C., NURNBERG H.N., BLOZAN J.A.
14ème Congrès du C.I.T.C.E., Moscou, 1963
- [126] CHRISTIE J.M., PARRY E.P., OSTERYOUNG R.A.
Electrochimica Acta, 1966, 11, 1525
- [127] KORYTA J.
Electrochim. Acta., 1962, 6, 67
- [128] RANGLES J.E.B., SOMERTON K.N.
Trans. Faraday. Soc., 1952, 48, 951
- [129] PARRY J.H.
Communication privée
- [130] PARODI
L'analyse symbolique - Gauthier Villard - Paris, 1957

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Conversion électronucléaire par pile à combustible de type Redox."

Vu et approuvé

Paris, le 13 Avril 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAPANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

*Edité par
le Service Central de Documentation du C.E.A.
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
91 - GIF-sur-YVETTE (France)*

Vente et diffusion à :

*La Documentation Française
Secrétariat Général du Gouvernement
Direction de la Documentation
31, quai Voltaire, PARIS VIIème - Tél. 222.70.00*